



Departamento de Química Inorgánica

**Comportamiento de recubrimientos multicapa de
Mullita/ ZrO_2 diseñados para barreras ambientales en
condiciones de vapor de agua y alta temperatura**

Memoria presentada por:

JOANA QUEIROZ DE MESQUITA GUIMARÃES

Para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Eugenio S. García Granados

Dra. María Isabel Osendi Miranda

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)



Madrid, Julio 2012

Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Este trabajo se inició y se ha desarrollado fundamentalmente enmarcado en el proyecto de colaboración conjunta, titulado **Thermally Sprayed Environmental Barrier Coatings (EBCs) on Light Weight Silicon-Based Ceramics for the Next Generation of High Performance Gas Turbine Engines**, referencia 2007CA003, entre los organismos, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) y el Industrial Materials Institute (IMI) financiado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC) y el National Research Council of Canadá (NRC). También quiero destacar la financiación recibida del proyecto MAT2009-09600 (MCINN) en el último periodo de su ejecución.

A mi familia, a João y a quien consulte esta tesis

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis orientadores de tesis, Dra. María Isabel Osendi y Dr. Eugenio García Granados, por haberme dado la oportunidad de iniciar mi vida en la investigación científica. Además agradecerles el apoyo diario, que sin ello habría sido imposible concretizar esta tesis.

Deseo agradecer al Dr. Rogerio Lima, Dr. Cristian Cojocarú y Dr. Youliang Wang, tristemente desaparecido, todos ellos del Industrial Materials Institute del National Research Council de Canadá, por su colaboración en la parte de proyección por plasma y los ensayos de envejecimiento.

Quiero también agradecer a la Dra. María José Macazaga por haber aceptado desde del primero momento realizar el trabajo de tutela durante los cuatro años de tesis.

Quiero agradecer también al extraordinario grupo de Cerámica técnica donde hemos compartido laboratorio, ideas, congresos y convivios. Un especial agradecimiento a Dra. Pilar Miranzo, Dr. Manuel Belmonte, Dra. María Antonia Sainz, Dr. Ángel de Pablos, Dr. Jesús González, a Cristina Ramírez y a los demás. También quiero dar un agradecimiento en especial a los técnicos que en su momento participaron en este proyecto, Sonia Molina y Sergio Saiz.

Quiero agradecer de una forma general a los técnicos responsables por las técnicas utilizadas en este trabajo, pero en especial a Marisa Rubio y a Socorro Benito, por aparte de compartir con ellas cuestiones técnicas he compartido muchas cuestiones personales. Tampoco me podría olvidar de agradecer a dos técnicos del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI), de la universidad, Noemi y Mario, por la cantidad de muestras ensayadas.

Un agradecimiento muy especial a los becarios, por mantener ese núcleo duro de apoyo entre nosotros tanto en nuestros momentos de dudas y como también de alegrías.

Y por último pero sin duda los más importantes a mi familia, y en mi familia muy especialmente a mi padre y a mi madre que sin ellos llegar hasta aquí sería imposible y a mi madrina y también a mi abuela paterna que siempre creyeron en mis potencialidades.

A mis amigos por seguir dándome ánimo y por compartir sus experiencias, que al final de una forma u otra son idénticas. Y a João que me ha apoyado estos últimos seis años y que espero que siga estando a mi lado por muchos años más.

A todos, una vez más, muchísimas gracias.

Resumen

Un problema clave que se plantea la sociedad actual es la consecución de una mayor eficiencia en los procesos industriales y en el transporte, reduciendo al máximo la emisión a la atmosfera de gases contaminantes, con objeto de controlar el efecto invernadero. Cuando se traslada este axioma a los motores de turbina de gas, se comprende que para avanzar en esa línea es necesario un cambio en el tipo de materiales que forman parte de una turbina, y en especial, de las zonas más calientes.

Como alternativa a las aleaciones metálicas que se usan en la actualidad, se ha empezado a investigar en componentes cerámicos de nitruro de silicio y el carburo de silicio reforzado con fibras, siendo uno de los problemas más importantes a los que se enfrentan estos materiales el de la corrosión producida por la atmosfera de combustión de una turbina, muy rica en vapor de agua. La estrategia general con la que se afronta este problema consiste en la aplicación de recubrimientos protectores frente a este tipo de atmosferas y elevadas temperaturas, de forma similar a como las barreras térmicas se emplean en componentes metálicos de turbinas de gas para protegerlos de la oxidación.

Los recubrimientos para componentes cerámicos reciben el nombre de **barreras ambientales** y son básicamente estructuras multicapa que entrañan gran complejidad pues han de ser químicamente compatibles con el sustrato, estables en atmósferas de combustión y soportar los ciclados térmicos sin degradarse prematuramente. Este conjunto de características, que debe cumplir el conjunto de sustrato + recubrimiento, supone un desafío tecnológico importante y, por descontado, un reto para la Ciencia de Materiales.

En esta tesis se plantea una nueva estructura de barrera ambiental basada en la superposición de capas de composición mullita/ ZrO_2 gradual, entre el sustrato de SiC y

la capa superior de ZrO_2 , el material utilizado por excelencia como barrera térmica. La funcionalidad de las capas intermedias de mullita/ ZrO_2 es la de ajustar el coeficiente de expansión térmica para reducir en lo posible las tensiones residuales, y tratar así de evitar agrietamientos catastróficos.

La memoria se ha estructurado en cuatro capítulos. En el **Primer Capítulo** se plantea la problemática, situándola en el contexto global de la evolución de las turbinas de gas; ofreciendo también una breve introducción de la técnica de proyección por plasma. El **Segundo Capítulo** trata primordialmente de los tres métodos implementados para fabricar el material de aporte en condiciones adecuadas para proyección y que su producción sea fácilmente escalable. El **Tercer Capítulo** muestra de forma comparativa las propiedades mecánicas, las características microestructurales y el nivel de tensiones residuales en los sistemas junto a una cuantificación de las grietas presentes en las distintas estructuras de barreras ambientales procesadas mediante proyección por plasma.

Finalmente, el **Capítulo Cuarto** recoge los resultados de los ensayos de corrosión, tanto estáticos como ciclados, de los recubrimientos, sometidos a alta temperatura en flujo de aire rico en vapor de agua. Las características y propiedades de los recubrimientos envejecidos se exponen y se comparan con los recubrimientos originales. Todo ello ha permitido señalar los sistemas más fiables y profundizar en las causas que aceleran la corrosión, extrayendo también pautas para avances en ulteriores diseños, lo que se expone en el apartado de **Conclusiones**. La descripción somera de las principales técnicas utilizadas en el desarrollo del trabajo se recogen en el apartado **de Anexos**.

Abstract

A current topic of the present society is the need for a higher efficiency of the energy generation and transportation sectors, thus reducing at the same time the emission of pollutants to the atmosphere that produce the green house effect. If we translate this guideline to the gas turbine field, it also comes clear that a new type of ceramic based components is required, and particularly for the hottest part of the turbine.

As alternative to the present metallic components, advanced Si-based ceramics (in-situ reinforced silicon nitride and silicon carbide composites) have been explored for specific parts in gas turbines, but a problem was evidenced from the beginning, which is the component recession produced by volatilization of the protective silica coating in the water vapor rich environment of the combustion chamber. This main disadvantage has been generally addressed by applying coatings of prospective materials that would be able of enduring the corrosive atmosphere and high temperatures, following a similar approach as the thermal barrier coatings (TBC) developed for oxidation protection of specific metallic components in gas turbines.

In the case of ceramic substrates, the coats are known as **environmental barrier coatings** (EBC) and are essentially complex multilayered systems that must be chemically compatible with the substrate material, should be stable under rich water vapor environments and able to sustain thermal cycles without spalling. The whole system of substrate plus coating entails a challenge from the technological point of view but also from the Materials Science perspective.

This Thesis proposes a new type of EBC formed by graded mullite/ ZrO_2 layers laying between the substrate and the top ZrO_2 layer, which is the typical material used in TBCs. The main functionality of these transitional layers is the fitting of the coefficient of

thermal expansion between the end members of the systems with the rationale of reducing residual stresses, hence extensive cracking and the premature failure of the whole system.

The manuscript is divided in four chapters. In **Chapter 1**, the state of the art of the topic is presented under the perspective of the requisites imposed to the new gas turbines and providing also an introductory approach to the plasma spraying techniques. The **Chapter 2** deals with the methods developed to get the projection feedstock that assured the optimum shape, size and homogeneity of the components in the granules and the scalability of the process. In **Chapter 3** the mechanical properties and characteristics- phases, microstructure and microanalysis- of the entire set of plasma sprayed coatings are comparatively studied. The residual stresses level is estimated applying the analytical solution and results are discussed under the perspective of the amount of cracking in the coatings, quantified by imaging methods. In **Chapter 4**, the results of the corrosion tests, performed under isothermal and thermal cycling conditions, in flowing water vapor rich environments are comprehensively evaluated. Characteristic parameters - porosity and cracks- as well as mechanical properties -elastic modulus and hardness- are presented in a comparative way using the original coatings as reference. Finally, **Conclusions** are drawn about the more reliable system under the given conditions, and providing guidelines for future developments. Main factors affecting corrosion and coating life are extracted. A brief description of the more significant techniques used in this work is given in the **Annex section**.

ÍNDICE

Índice de capítulos

Capítulo 1

1.1. Evolución y tipos de turbinas de gas.....	1
1.1.1. TBC y EBC - Materiales, temperatura de uso, condiciones y refrigeración.....	16
1.2. Componentes cerámicos en turbinas.....	20
1.3. Problemas de Oxidación/Recesión de los materiales basados en silicio (Si_3N_4 y SiC) frente al H_2O	22
1.4. EBC desarrollo y tipos.....	25
1.4.1. Primeros tipos de EBC.....	28
1.4.2. Sistemas complejos (múltiples capas/funcionalidad de cada capa).....	31
1.4.3. Comportamiento en condiciones de trabajo.....	35
1.4.4. Técnicas de procesamiento de EBC (proyección por plasma) y características de los polvos de partida.....	39
1.5. Perspectivas para el futuro de los sistemas EBC.....	47
Bibliografía.....	49

Capítulo 2

2.1. Materiales de partida.....	55
2.1.1. Características de los sustratos y de los polvos comerciales de proyección.....	55
2.1.2. Caracterización de los polvos de Mullita 3:2 y ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 (YSZ).....	60
2.2. Procesamiento y caracterización de mezclas de mullita y YSZ para proyección....	64
2.2.1. Aglomeración mediante secado por atomización (SD).....	72
2.2.2. Aglomeración por congelación y secado por liofilización (FG).....	78
2.2.3. Esferización mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica (FS).....	84
2.3. Estudio de cristalinidad de los polvos obtenidos por proyección térmica por llama	94
2.3.1. Análisis del proceso de cristalización en aglomerados obtenidos por proyección térmica.....	94

2.4. Cuantificación de la fase cristalina en esferizados y recubrimientos.....	100
Bibliografía.....	107

Capítulo 3

3.1. Recubrimientos multicapa obtenidos por Proyección por Plasma Atmosférico (APS).....	113
3.1.1. Proceso de proyección por plasma atmosférico (APS).....	113
3.2. Características de los recubrimientos obtenidos.....	115
3.3. Análisis microestructural y composición química.....	118
3.4. Determinación de fases cristalinas y temperatura de cristalización (XRD, ATD)...	134
3.5. Aspectos estructurales: formación de grietas y porosidad.....	139
3.5.1. Análisis de grietas.....	139
3.5.2. Cuantificación de la porosidad de los recubrimientos.....	143
3.6. Propiedades mecánicas: dureza (H) y modulo elástico (E).....	146
3.7. Análisis de las tensiones residuales en sistemas multicapa elásticos.....	156
3.8. Análisis por micro-espectroscopia Raman de los recubrimientos.....	167
Bibliografía.....	173

Capítulo 4

4.1. Ensayos de envejecimiento.....	179
4.2. Características de los recubrimientos envejecidos.....	181
4.2.1. Análisis microestructural y composición química.....	182
4.2.2. Determinación de fases cristalinas.....	198
4.2.2.1. Estudio de la formación de la fase circón ($ZrSiO_4$).....	202
4.2.2.2. Estudio de la desestabilización de la fase t' con la temperatura y tiempo.....	210
4.3. Evolución de grietas con el envejecimiento.....	215
4.4. Evolución de porosidad con el envejecimiento.....	223
4.5. Formación de una capa de oxidación de sílice, (thermally grown silica, TGS).....	226
4.6. Análisis de propiedades mecánicas: modulo elástico (E) y dureza (H).....	239
Bibliografía.....	243

Índice de Figuras

Capítulo 1

Fig. 1. 1 - Sección interior de una turbina axial monoeje, extraído de la ref. [1].	2
Fig. 1. 2 - Principales partes que constituyen una turbina de combustión de gas: a) compresor, b) cámaras de combustión, c) turbinas y d) tobera de escape.	3
Fig. 1. 3 - Esquema de funcionamiento de una turbina simple [7].	4
Fig. 1. 4 – Diagrama del ciclo de Brayton: a) en función de la presión y volumen [8], b) en función de la temperatura y entropía [8] y c) diagrama teórico y real (con relleno), en función de la entropía S y la temperatura T [1].	6
Fig. 1. 5 - Turbina actual aeroderivada de alta potencia FT8 de Pratt and Whitney [11].	8
Fig. 1. 6 - Turbina de uso industrial para producir electricidad [12].	9
Fig. 1. 7 - Cámara de combustión tipo Silo [13].	10
Fig. 1. 8 - Cámara de combustión Anular [10].	11
Fig. 1. 9 - Cámara de combustión Tubo anular [14].	12
Fig. 1. 10 - Turbina mono eje [10].	12
Fig. 1. 11 - Turbina multi eje [10].	13
Fig. 1. 12 – Microturbina Capstone C30, extraído de la ref. [15].	14
Fig. 1. 13 - Alabes de una turbina de gas [1].	15
Fig. 1. 14 – Evolución experimentada en las últimas décadas de la máxima temperatura que soportan los álabes de turbina y en función de los materiales utilizados, extraído de la ref. [15].	16
Fig. 1. 15 - Micrografía de una TBC, superpuesta a un diagrama esquemático que muestra el gradiente de temperatura que crea por su presencia, extraído de la ref. [20].	18
Fig. 1. 16 - Resultados de las pruebas mostrando que la composición óptima para las TBC se produce en el intervalo $ZrO_2 / 6-8 Y_2O_3$, extraído de la ref. [18].	19
Fig. 1. 17 – Evolución temporal del incremento de temperatura en la cámara de combustión mostrando el salto cuantitativo que produciría el uso de componentes fabricados con materiales cerámicos no oxidicos.	21
Fig. 1. 18 - Esquema de los dos tipos de formación de $SiO(g)$: a) oxidación activa y b) oxidación con formación de SiO_2 y reducción [36].	23

Fig. 1. 19 - Capa de sílice sobre SiC después de 100 horas, a 10 atm y a 1200 °C (a) envejecida en aire y (b) envejecida en vapor agua (15% H ₂ O), extraído de la ref. [35].	24
Fig. 1. 20 - Representación grafica de la tasa de formación de sílice y volatilización a) controlando los cambios dimensionales y b) por el peso del sustrato frente al tiempo.	25
Fig. 1. 21 - Especificaciones clave para la selección de materiales para el empleo en EBC [40].	26
Fig. 1. 22 - Evolución de los recubrimientos de mullita y de sistemas de mullita con óxidos refractarios [40].	28
Fig. 1. 23 - Comparación de la 1ª Gen. a) con la 2ª Gen. b) de recubrimientos de mullita proyectada por plasma y envejecidos en aire a 1000 °C durante 48 h en ciclos de 2 h a la máxima temperatura [40].	30
Fig. 1. 24 – Capa de mullita de 2ª Gen. tras el envejecimiento (50 h a 1230 °C, 6 atm y velocidad de vapor de agua de 2000 cm/s) [40].	30
Fig. 1. 25 - Representación gráfica del cambio de peso específico frente al tiempo de envejecimiento de un sustrato de SiC sin recubrimiento, de SiC recubierto con mullita y SiC con una bicapa de mullita y YSZ, extraído de la ref. [40].	32
Fig. 1. 26 - Recubrimiento de 1ª gen. resistente al vapor de agua tras 500 ciclos de 2h a 1300 °C [47].	32
Fig. 1. 27 - Una de las estructuras de la 2º Generación de recubrimientos resistentes al vapor de agua: a) vista de la sección transversal, esquema general del sistema multicapas y b) detalle de una concavidad porosa [40].	34
Fig. 1. 28 – Imagen de varias zonas del recubrimiento de la camisa de la cámara de combustión tras 14000 h en funcionamiento: a) el EBC parece estar intacto o sólo ligeramente dañado. b) zona de contacto del combustible del inyector, el EBC está severamente dañado y c) otra zona con un patrón de picaduras [52].	37
Fig. 1. 29 – Micrografías de CMAS en la BSAS después de tratamiento térmico a 1300 °C para (a) 1 h, y (b) 4 h [53].	38
Fig. 1. 30 - Esquema de las técnicas de proyección comúnmente utilizadas [24].	39
Fig. 1. 31 - Evolución de la tecnología de proyección térmica junto con el avance en sus aplicaciones [59].	40

Fig. 1. 32 - Grafico con las temperaturas y las velocidades del haz para las distintas técnicas de proyección térmica [60].	40
Fig. 1. 33 - Micrografías (MEB) de la sección transversal de un TBC de YSZ obtenido por: a) APS y b) EB-PVD.	41
Fig. 1. 34 - Micrografías MEB: a) polvo de YSZ hueco de superficie densa (HOSP) y b) recubrimiento obtenido con polvo HOSP, c) polvo de YSZ nano-estructurado y d) recubrimiento obtenido con el polvo nano-estructurado, extraído de las refs. [62-63].	42
Fig. 1. 35 - Esquema de pistola y proceso de proyección por plasma [64].	44
Fig. 1. 36 - Micrografías MEB de diferentes polvos de PSZ para proyección térmica. a) fusión y trituración, b) esferas huecas densificadas por plasma, c) sol-gel y d) sinterización [61].	45
Fig. 1. 37 - Micrografías MEB de polvos YSZ (Nanox S4007, (Inframat Corporation, EEUU): a) polvo aglomerado por atomización y b) detalle a mayores aumentos mostrando las partículas nanométricas que los componen (30-130 nm) [63].	47

Capítulo 2

Fig. 2. 1. – a) Sustratos de SiC utilizados en este trabajo y b) vista de la superficie.	56
Fig. 2. 2 – a) Micrografía de MEB de los aglomerados atomizados del polvo n-YSZ, la micrografía de mayor resolución que muestra los nanocristales corresponde a la superficie de una de las partículas, y b) distribución de tamaños de los aglomerados y los porcentajes acumulados en cada caso.	58
Fig. 2. 3 – Difractograma de rayos-x del polvo comercial n-YSZ.	58
Fig. 2. 4. – a) Micrografía de MEB del polvo de Si y b) distribución de tamaño de aglomerados junto con el porcentaje acumulado.	60
Fig. 2. 5. - Micrografías MEB de los polvos de mullita BaikaloX (a) e YSZ Tosoh (b).	62
Fig. 2. 6. - Distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida de mullita y circonita originales (0 min) y tras agitación con sonda ultrasónica (1 min).	63
Fig. 2. 7. – Difractogramas de Rayos-x de los polvos de partida de a) mullita y b) YSZ.	63

Fig. 2. 8 – Procedimiento de preparación de las suspensiones de mullita y mullita-YSZ para el estudio de viscosidad.....	65
Fig. 2. 9 – Reducción del tamaño medio de partícula en función del tiempo de molienda en molino de atrición continua. Datos para los polvos de mullita (30% en sólidos).....	66
Fig. 2. 10. – Distribución de los tamaños de partícula antes (0 min) y después de la molienda (60 min) de las composiciones M100 a) y M50 b).....	67
Fig. 2. 11. - Variación del tamaño de partícula para D50 y D90 con el tiempo de molienda para las composiciones M100 y M50.....	68
Fig. 2. 12. - Curvas de potencial zeta: a) de mullita en función del pH para diferentes tipos y cantidades en peso de dispersante según Barea y col. [16] y b) de 3Y-TZP en función del contenido de Dolapix CE64 según Ferrari y col [15].....	69
Fig. 2. 13. – pH de las suspensiones M100 y M50 a 30% en peso de sólidos en función del contenido de dispersante añadido.....	70
Fig. 2. 14. – Viscosidad de las suspensiones en función del contenido de dispersante añadido y detalle de los valores de viscosidad de las suspensiones de M100, M75 y M50 al 30%.....	71
Fig. 2. 15. – Procedimiento utilizado para preparar las suspensiones de mullita y mullita-YSZ.....	72
Fig. 2. 16. – Esquema del sistema montado para la etapa de secado por atomización....	73
Fig. 2. 17. – Esquema de formación de los aglomerados tipo obtenidos en el proceso de secado por atomización.....	74
Fig. 2. 18. – Micrografías de los polvos atomizados de la composición M100: a), según atomizados y b) sección de los atomizados.....	76
Fig. 2. 19. – Micrografía del aglomerado y mapa de distribución de los elementos constituyentes del aglomerado analizado.....	76
Fig. 2. 20. – Distribución de tamaños de los polvos atomizados de M100, M75 y M50 a 30% en peso de sólidos.....	77
Fig. 2. 21. – Esquema del procesamiento utilizando la técnica de aglomeración por congelación y secado por liofilización.....	79
Fig. 2. 22. - Esquema de boquilla de aspersión por presión con mezcla interna de aire y líquido.....	79

Fig. 2. 23. - Distribución del tamaño de los aglomerados liofilizados, tamizados entre 32-150 μm .	82
Fig. 2. 24. – Micrografías de los polvos liofilizados de la composición M100: a), liofilizados, tratados y tamizados y b) sección de los liofilizados.	83
Fig. 2. 25. – Micrografía MEB y mapa de distribución de los elementos constituyentes de los aglomerados liofilizados de la composición M50.	84
Fig. 2. 26. – Esquema del proceso de proyección por llama sobre agua de los polvos atomizados.	87
Fig. 2. 27. – Micrografías de los polvos esferizados mediante proyección térmica para las composiciones: a) M100FS, b) M75FS y c) M50FS.	88
Fig. 2. 28. –Micrografías de aglomerados esferizados de la composición M100FS donde se ven: a) infundidos y b) fusión de varios aglomerados.	88
Fig. 2. 29. – Comparación de las distribuciones de tamaños: a) composiciones M100, M75 y M50 esferizadas y b) atomizados y esferizados de M100.	89
Fig. 2. 30. –Micrografía de los aglomerados esferizados: a) embutidos y pulidos de la composición M100FS y b) esferizados de la composición M75FS.	90
Fig. 2. 31. - Difractogramas de Rayos-X de los polvos atomizados (SD) y proyectados (FS) para las distintas composiciones: a) M100, b) M75 y c) M50.	92
Fig. 2. 32. - Diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [38]. Las composiciones de la Tabla 3, están localizadas en el diagrama por puntos negros.	93
Fig. 2. 33. – Termogramas de (ATD) de las tres composiciones a) M100, b) M75, c) M50 y valores de integración de las áreas correspondientes a los picos detectados.	95
Fig. 2. 34. – Difractogramas de Rayos-x de todas las composiciones a) M100, b) M75 y c) M50 tratadas térmicamente a 1000 $^{\circ}\text{C}$ y 1300 $^{\circ}\text{C}$. Detalle del doblete a 26° (2θ) de la mullita a1).	97
Fig. 2. 35. – Micrografías de las composiciones M100 [a) proyectada, b) tratada a 1000 $^{\circ}\text{C}$ y c) tratada a 1300 $^{\circ}\text{C}$] y M75 [d) proyectada, e) tratada a 1000 $^{\circ}\text{C}$ y f) tratada a 1300 $^{\circ}\text{C}$].	98
Fig. 2. 36. – Micrografías de la muestra M50 a distintas magnificaciones [a) y d) según proyectadas, b) y e) tratadas térmicamente a 1000 $^{\circ}\text{C}$ y c) y f) tratada a 1300 $^{\circ}\text{C}$].	99
Fig. 2. 37. – Micrografías de la sección de los polvos esferizados.	100

Fig. 2. 38. – Índice de cristalinidad (I.C.) normalizado obtenido para los distintos tratamientos térmicos y las tres composiciones M100, M75 y M5. Las líneas de unión solo se dibujan como ayuda visual.	101
Fig. 2. 39. - Gráfico de correlación entre la energía exotérmica involucrada y el incremento del índice de cristalinidad.	102
Fig. 2. 40. – Micrografías de los recubrimientos, M100SDRec, M100FSRec y MFCRec.	104
Fig. 2. 41. – Difractogramas de DRX de los recubrimientos: a) M100SDRec, b) M100FSRec y c) M100FCRec.	105
Fig. 2. 42. - Termogramas de (ATD) de los recubrimientos: a) M100SDRec, b) M100FSRec y c) MFCRec y valores de integración de las áreas correspondientes a los picos detectados.	106

Capítulo 3

Fig. 3. 1. – Triple-plasma, alimentación-axial del polvo.	113
Fig. 3. 2 - Micrografías de las estructuras según proyectadas: a)EBC1, b)EBC1FG, c)EBC2, d)EBC2_FG, e)EBC3_FG, f)EBC3B_FG_n, g)EBC4B__FG_n, h)EBC4B_n y i)EBC5B_n.	117
Fig. 3. 3 – Micrografía de la capa de anclaje de Si-m con la capa adyacente y el sustrato.	119
Fig. 3. 4 – Detalle de la capa de anclaje (Si-m).	120
Fig. 3. 5 - Vista superior de una capa M100 según proyectada a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.	121
Fig. 3. 6 - Vista superior de una capa M100 según proyectada a grandes aumentos. Identificación de splats.	121
Fig. 3. 7 – Micrografía de la sección transversal de la capa M100: a) vista general y b) en detalle con puntos de análisis por EDX.	122
Fig. 3. 8 – Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ y detalle en el rango de solución sólida (ss) de la mullita.	123
Fig. 3. 9 - Vista superior de una capa M100FG según proyectada a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.	124

Fig. 3. 10 - Creación de un recubrimiento proyectado térmicamente con microestructura bimodal formada por aglomerados de partículas total y parcialmente fundidos. Esquema extraído de su publicación original [9].	125
Fig. 3. 11 - Micrografías de la capa M100FG con capas adyacentes (a) y a mayores aumentos con indicación de las zonas fundidas (naranja) y las zonas no fundidas totalmente (azul).	126
Fig. 3. 12 - Vista superior de una capa M75 según proyectada sobre una capa M100 a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.	127
Fig. 3. 13 - Vista superior de una capa M75 según proyectada a grandes aumentos a y b). Identificación de splats.	127
Fig. 3. 14 - Micrografía de la capa M75: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos.	128
Fig. 3. 15 - Vista superior de una capa M50 según proyectada sobre una capa M75 a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.	129
Fig. 3. 16 - Vista superior de una capa M50 según proyectada a grandes aumentos. Identificación de splats.	129
Fig. 3. 17 - Micrografía de la capa M50: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos.	130
Fig. 3. 18 - Vista superior de una capa superior n-YSZ según proyectada sobre una capa M100FG a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.	132
Fig. 3. 19 - Vista superior de una capa n-YSZ según proyectada a grandes aumentos. Identificación de splats.	133
Fig. 3. 20 - Micrografía de la capa superior n-YSZ: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos mostrando zonas densas (1) y zonas nano-estructuradas (2).	133
Fig. 3. 21 – Difractogramas de rayos-X de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ, realizados en la capa superior de determinados recubrimientos.	135
Fig. 3. 22 - Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75 y M50 centrado en la zona de cristalización de los picos característicos de mullita.	136
Fig. 3. 23 – Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ centrado en la zona de 72-76 ° (2 θ) mostrando la adscripción de fases.	137

Fig. 3. 24 – Termogramas de ATD de los recubrimientos M100, M75 y M50 proyectados a partir de los polvos atomizados.....	138
Fig. 3. 25 – Densidad de grietas en los recubrimientos.....	142
Fig. 3. 26 - Imágenes de las capas analizadas y su respectiva copia binaria.....	145
Fig. 3. 27 – Porosidad de los recubrimientos.....	146
Fig. 3. 28 – a) Representación esquemática de la sección transversal de una indentación en un material elasto-plástico según el método de Oliver y Pharr [32] y b) curva de carga-descarga en función del desplazamiento de la punta del indentador. El parámetro S representa la rigidez.....	148
Fig. 3. 29 - Ejemplo de curvas de carga-descarga obtenidas del ensayo de micro-indentación Vickers en las capas: a) M100, b) M75 y c) M50 del recubrimiento EBC5B_n.....	151
Fig. 3. 30 – Ejemplos de huellas de indentación en las capas: a) M100 y b) M50 del recubrimiento EBC5B_n.....	152
Fig. 3. 31 - Huellas de nano-indentación (punta Berkovich) en capas de M75 y M100 [33].....	154
Fig. 3. 32 - Esquema de la extensión de las tensiones de tracción en el splat [51].....	157
Fig. 3. 33 - Esquemas que muestran la flexión de un sistema multicapa, debido a las tensiones térmicas: (a) condición libre de tensión, (b) deformación libre, $\epsilon_i = \alpha_i \Delta T$ y $\epsilon_s = \alpha_s \Delta T$, debido a un cambio de temperatura, ΔT , (c) deformación uniforme, $\epsilon_i = \epsilon_s = c$, para mantener la compatibilidad del desplazamiento, y (d) flexión inducida por tensiones asimétricas.....	160
Fig. 3. 34 - Distribución de la tensión térmica a lo largo del sustrato de los distintos sistemas multicapa y posición del eje de flexión y del eje neutro.....	163
Fig. 3. 35 – Valores de tensión residual en cada una de las capas de los sistemas EBC: a) sistemas sin las capas Si-m y n-YSZ y b) sistemas más complejos.....	164
Fig. 3. 36 – Micrografías de los recubrimientos identificando las capas y los valores de tensión: a) EBC1, b) EBC1_FG, c) EBC2, d) EBC2_FG, e) EBC3_FG, f) EBC3B_FG_n, g) EBC4B_FG_n, h) EBC4B_n y i) EBC5B_n.....	166
Fig. 3. 37 - a) Imagen óptica (x20) de la sección transversal del recubrimiento EBC3FG mostrando la línea sobre la que se acumulan los espectros, b) espectros promedio de las capas M75 y M50.....	168

Fig. 3. 38 - Posición del pico Raman de 260 cm^{-1} a lo largo de tres líneas distintas que atraviesa el recubrimiento transversalmente en el recubrimiento EBC3-FG. El trazo vertical separa las zonas de M50 (derecha) y M75 (izquierda) del recubrimiento.....	168
Fig. 3. 39 - Posición del máximo de la banda Raman de 260 cm^{-1} en función de la composición de la capa en el recubrimiento.....	169
Fig. 3. 40 - Posición del pico Raman de 260 cm^{-1} a lo largo de dos líneas distintas que atraviesan transversalmente el recubrimiento EBC3FG envejecido 500h. Junto a estas se muestran los análisis realizados en la misma muestra según proyectada (Fig. 3. 38) para su comparación.....	170
Fig. 3. 41 - Espectros promedio de las capas de YSZ y M50 en un recubrimiento EBC5B_n después de 100 ciclos de envejecimiento y sección transversal del mismo mostrando la área de análisis Raman y la regla de desplazamiento en función del color.	171

Capítulo 4

Fig. 4. 1 - Micrografía de la capa de anclaje (Si) tras 100 ciclos.....	183
Fig. 4. 2 - Micrografía de la capa de anclaje (Si) y puntos de análisis.....	184
Fig. 4. 3 - Detalle superficial de capa M100 ensayada en condiciones isotérmicas durante 100 h.....	185
Fig. 4. 4 – Micrografía de la capa M100 envejecida en condiciones isotérmicas durante 500 h.....	185
Fig. 4. 5 – Vista transversal de una mono-capa M100FG tras 100 h de envejecimiento.	187
Fig. 4. 6 - Detalle de capa M75 ensayada 100 h en condiciones isotérmicas.....	187
Fig. 4. 7 - Micrografías de la capa M75 ensayada en condiciones isotérmicas durante 100 h (a) y 500 h (b).....	188
Fig. 4. 8 – Micrografías de la capa M75 ensayada 100 h a) y b) 100 ciclos. Se muestran también los puntos donde se han realizado análisis EDX.....	189
Fig. 4. 9 - Localización de los valores obtenidos por análisis puntual EDX en la capa M75 después de los distintos ensayos en el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [18]. El	

cuadrado negro corresponde a la composición original y el verde a la composición del análisis de ventana.....	191
Fig. 4. 10 - Vista superficial de una capa M50 ensayada durante 500h a) vista general y b) detalle a mayores aumentos.....	192
Fig. 4. 11 - Micrografía de la capa M50 ensayada a) y detalle a mayores aumentos b).Se muestran también los puntos donde se han realizado análisis EDX.....	192
Fig. 4. 12 - Micrografía de la capa M50 envejecida 100 h en condiciones isoterma. Los números indican los puntos donde se han realizado análisis EDX.....	193
Fig. 4. 13 - Localización de los valores obtenidos por análisis puntual en la capa M50 después de los distintos ensayos en el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [18]. El cuadrado negro corresponde a la composición original y el verde a la composición del análisis de ventana.....	195
Fig. 4. 14 - Vista superficial de una capa n-YSZ ensayada durante 100 ciclos a) vista general y b) detalle a mayores aumentos.....	196
Fig. 4. 15 - Micrografía de un corte transversal de la capa superior n-YSZ ensayada 100 ciclos.....	196
Fig. 4. 16 – Vista de un corte transversal de un infundido en una capa n-YSZ ensayada 100 ciclos (a) y detalle de la microestructura del mismo (b).....	197
Fig. 4. 17 - Micrografía de la zona densa en la capa n-YSZ envejecida 100 ciclos.....	198
Fig. 4. 18 - Difractograma de Rayos-X de la capa M100 del recubrimiento EBC1 tras 100h de envejecimiento.....	199
Fig. 4. 19 - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M75 del recubrimiento EBC2 tras 500 h, b) 100 h en ensayos isotérmicos y los respectivos detalles de la zona $25 - 28^\circ 2(\theta)$	201
Fig. 4. 20 - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M50 del recubrimiento EBC3_FG tras 100h y b) 500h en ensayos isotérmicos.....	202
Fig. 4. 21 - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M75 del recubrimiento EBC2_FG y b) capa M50 del recubrimiento tras 90 h de ensayo a 1300°C en atmósfera de aire.....	204
Fig. 4. 22 - Mecanismo de reacción para la formación de circon suponiendo una simetría plana de las especies reactantes [32].....	205
Fig. 4. 23 - Difractogramas de Rayos-X realizados condiciones de bajo ángulo de las arquitecturas EBC2_FG y EBC3_FG ensayadas en atmosferas estáticas de aire durante 90	

h (Fig. 4. 23a y c) y ensayadas en atmósferas de vapor de H ₂ O durante 500h (Fig. 4. 23b y d) respectivamente.....	209
Fig. 4. 24 - Difractogramas adquiridos en condiciones de bajo ángulo en distintas profundidades de la arquitectura EBC5B_n ensayada 100 ciclos.....	210
Fig. 4. 25 - Difractograma DRX de la capa superior de la arquitectura EBCB5_n tras 100 C. Detalle de la zona 57-62° 2(θ).....	211
Fig. 4. 26 - Esquema de la distribución de fases de la YSZ y su evolución con el envejecimiento [39].....	212
Fig. 4. 27 - Difractogramas del material n-YSZ en el rango 72-76° 2(θ): a) polvo original, b) recubrimiento según proyectado y c) recubrimiento ensayado durante 100 ciclos.....	214
Fig. 4. 28 - Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ centrado en la zona de 72-76 ° (2θ) envejecidas a 1300 °C durante 100 h en vapor de agua.....	215
Fig. 4. 29 - Micrografías de los recubrimientos ensayados en condiciones isoterma: EBC2 (100h (a), 500h (c)) y EBC3_FG (100h (b), 500h (d)).....	217
Fig. 4. 30 - Microestructuras de los recubrimientos EBC4B_n y EBCB5_n, ensayados 100 h en condiciones isotérmicas (a y b) y ciclados a 50 (c y d) y 100 ciclos (e y f) respectivamente.....	219
Fig. 4. 31 - Micrografías de los recubrimientos envejecidos: EBC4B_FG_n (50C (a), 100C (c)) y EBC3B_FG_n (50C (b), 100C (d)). Las flechas blancas indican los huecos generados durante los ensayos de envejecimiento en la intercara Si/mullita.....	221
Fig. 4. 32 - Comparación de la densidad de grietas en los recubrimientos sin capa de anclaje de Si a) y con esta capa b) antes y después de envejecidos.....	222
Fig. 4. 33 - Porosidad total de los recubrimientos más representativos según el número de capas y el estado de envejecimiento.....	226
Fig. 4. 34 - Ejemplos de diferentes capas TGS detectadas tras los ensayos de envejecimiento continuo de 100h: a) EBC2, b) EBC3_FG, c) EBC4B_n y d) EBC5B_n.....	228
Fig. 4. 35 - Micrografía del sustrato de SiC y de la capa de oxidación formada tras el envejecimiento durante 100h a 1300 °C. Esta capa tiene un espesor medio de 4 μm.....	229

Fig. 4. 36 - Gráfica 3D de los espesores de TGS en función de los tiempos de envejecimiento y del espesor total del recubrimiento, a) envejecimiento continuo y b) ciclado.....	230
Fig. 4. 37 - Mapa elemental de la intercara mullita/SiC de la arquitectura EBC3_FG ensayada isotérmicamente 100 h y analizada por microsonda electrónica de barrido.....	231
Fig. 4. 38 - Micrografía del recubrimiento EBC4B_n mostrando los puntos de análisis por EDX en la TGS formada tras 50 ciclos.....	232
Fig. 4. 39 - Micrografías de TGS en los recubrimientos EBC1_SD y EBC5B_n tras 100h (a y c) y después atacado con ácido HF (b y d). Las flechas muestran el efecto del ataque en el recubrimiento de mullita.....	233
Fig. 4. 40 - Espectros Raman de análisis puntuales realizados sobre: a) TGS del recubrimiento EBC1, b) cristobalita (base de datos) y c) pastilla de mullita.....	235
Fig. 4. 41 - Espectros Raman de análisis puntuales: a) TGS del recubrimiento EBC4B_n antes de atacar químicamente, b) cristobalita (base de datos) y c) Silicio (base de datos).	236
Fig. 4. 42 - Micrografías de los recubrimientos: a) EBC4B_FG_n y b) EBC4B_n tras ensayos de envejecimiento durante 100 ciclos, mostrando los huecos cerca de la TGS y las flechas blancas marcan la presencia de grietas verticales cerca de estos.....	238
Fig. 4. 43 - Densidad de huecos en la intercara con la TGS en función de las condiciones de envejecimiento.....	238
Fig. 4. 44 - Valores del modulo elástico y dureza de las capas de M100 y M75 en función de la porosidad de las capas. El ajuste de los valores experimentales a la ecuación 2 está representado por la línea, no considerando los valores representados por cuadrados huecos.....	241

Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1. 1 - Evolución de la potencia proporcionada por algunas de las máquinas térmicas más relevantes [5].....	1
--	---

Tabla 1. 2 - Requisitos específicos para el rendimiento de recubrimiento en cámaras de combustión y alabes, extraído de la ref. [29].	35
Tabla 1. 3 - Comparación de las condiciones en laboratorio con las condiciones del motor [29].	36

Capítulo 2

Tabla 2. 1. - Propiedades físicas más relevantes del sustrato	56
Tabla 2. 2. - Composición química y contenido en impurezas de los polvos de mullita.	60
Tabla 2. 3. - Composición del polvo TZ-4Y.	61
Tabla 2. 4. – Composiciones estudiadas.	64
Tabla 2. 5 – ρ_{preal} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100, M75 y M50 atomizadas.	78
Tabla 2. 6. - Presión de aire y diámetros de boquillas de aire y líquido y concentración en sólidos para las configuraciones utilizadas.	81
Tabla 2. 7. – Porcentajes de distintas fracciones de aglomerados y el tamaño medio de aglomerado para las distintas configuraciones	82
Tabla 2. 8. – Tamaño medio (D_{50}), ρ_{preal} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100 y M50 liofilizadas.	84
Tabla 2. 9. – ρ_{preal} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100FS, M75FS y M50FS esferizadas.	90
Tabla 2. 10. – Relación entre el área de picos de la fase de mullita y la fase de ZrO_2 para las mezclas originales, proyectadas y tratadas térmicamente.	101
Tabla 2. 11 – Parámetros de proyección y datos de temperatura y velocidad de las partículas en vuelo.	103

Capítulo 3

Tabla 3. 1 – Tabla resumen de los tipos de recubrimientos estudiados mostrando su referencia, arquitectura de capas, espesor total y espesor de cada capa	115
Tabla 3. 2 – Valores del microanálisis de área por EDX en la capa Si-m.	119

Tabla 3. 3 – Valores de los microanálisis puntuales por EDX en las zonas marcadas en la Fig. 3. 4.....	120
Tabla 3. 4 - Microanálisis puntuales por EDX de la capa M100 en las distintas zonas marcadas en la Fig. 3. 7b.....	122
Tabla 3. 5 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas.....	128
Tabla 3. 6 - Microanálisis puntuales por EDX en las zonas más representativas de la microestructura de la capa M50.....	130
Tabla 3. 7 - Rango de composición de los polvos originales y los recubrimientos según proyectados.....	131
Tabla 3. 8 - Microanálisis puntuales por EDX en las zonas más representativas.....	134
Tabla 3. 9 - Clasificación de las grietas según su morfología.....	140
Tabla 3. 10 - Porcentajes de grietas en cada sistema EBC según proyectados.....	142
Tabla 3. 11 – Porosidad en volumen de las capas en los recubrimientos según proyectados.....	146
Tabla 3. 12 - Valores del modulo elástico y dureza de los materiales densos y de las capas indentadas.....	153
Tabla 3. 13 - Valores medios de dureza y el módulo de elasticidad de las capas ensayadas.....	155
Tabla 3. 14 – Valores de modulo elástico teórico, experimental, corregido, coeficiente de Poisson, coeficiente de expansión térmico y espesor promedio de cada capa.....	162
Tabla 3. 15 - Valores de tensión residual de las distintas capas, σ_i (MPa).....	164

Capítulo 4

Tabla 4. 1 – Tabla resumen de las muestras envejecidas.....	181
Tabla 4. 2 - Resultado del microanálisis de área por EDX en la capa de anclaje (Si)....	183
Tabla 4. 3 - Valores de los microanálisis puntuales por EDX en zonas de distintos contratos de gris.....	184
Tabla 4. 4 - Microanálisis de área EDX en las capas M100SD tras envejecidas.....	186
Tabla 4. 5 – Valores de los microanálisis de área EDX en las capas de M75.....	188
Tabla 4. 6 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas.....	190

Tabla 4. 7 – Valores de microanálisis de área EDX en las capas de composición M50.	193
Tabla 4. 8 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas de la capa M50 ensayada (Fig. 4. 11b y Fig. 4. 12).	194
Tabla 4. 9 - Valores del microanálisis de área por EDX de la capa superior n-YSZ.	198
Tabla 4. 10 - Porcentaje de cada tipo de grietas en todas las estructuras, con los tiempos de envejecimiento.	216
Tabla 4. 11 - Valores de porosidad de todas las capas en cada una de las condiciones de envejecimiento.	225
Tabla 4. 12 - Espesores de la capa TGS en todas las condiciones de envejecimiento.	229
Tabla 4. 13 - Listado de los picos Raman de mullita (cm^{-1}).	234
Tabla 4. 14 - Densidades relativas de los distintos polimorfos de sílice.	237
Tabla 4. 15 - Valores de dureza y modulo elástico de las capas indentadas antes y después de los ensayos de envejecimiento.	240
Conclusiones	249
Anexo I: Técnicas experimentales	251

Capítulo 1: Estado del arte de las barreras ambientales

1.1. Evolución y tipos de turbinas de gas

Se denomina motor a la parte de una máquina capaz de transformar algún tipo de energía (eléctrica, de combustibles fósiles, hídrica, etc.) en energía mecánica, es decir de realizar trabajo [1-4]. En particular, los motores de combustión interna son motores térmicos en los que la energía producida por la combustión de un carburante se transforma en energía térmica.

La turbina de gas, también llamada turbina de combustión, es un tipo de motor de combustión interna de ciclo abierto [1-4]. Las primeras turbinas de gas comerciales se diseñaron en los años 30 del siglo pasado para aplicaciones de aviación, aunque fue durante la segunda guerra mundial cuando se desarrolló definitivamente esta tecnología [5]. En la Tabla 1. 1 se muestra la evolución de la potencia efectiva de las primeras máquinas térmicas y de la primera turbina de gas (1939) implantada en Neuchâtel (Suiza). Según estos datos, la turbina de esta planta proporcionaba 15.400 kW, de los que el proceso de inyección de aire para la combustión (compresor) absorbía 11.400, resultando una potencia neta de 4.000 kW, es decir, un orden de magnitud superior a las primeras turbinas de vapor de Parsons, Rateau o Curtis [5].

Tabla 1. 1 - Evolución de la potencia proporcionada por algunas de las máquinas térmicas más relevantes [5].

	Newcomen 1712	Watt 1769	Lenoir 1860	Otto 1876	Diesel 1897	Parsons 1890	Rateau 1901	Curtis 1900	TG 1939
Potencia (kW)	4,1	12,7	1	2,3	13,3	350	220	500	4.000

Actualmente, una turbina de gas simple está compuesta de tres secciones principales: un *compresor* de aire, una *cámara de combustión* o *quemador* y una *turbina* de potencia, como se ve en la Fig. 1. 1.

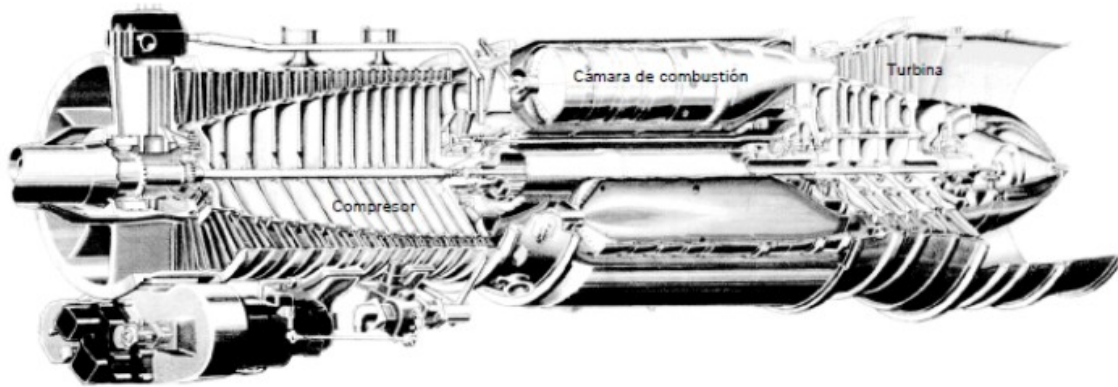


Fig. 1. 1 - Sección interior de una turbina axial monoeje, extraído de la ref. [1].

En la Fig. 1. 2 se presentan los distintos componentes que constituyen una turbina. El *compresor* es el elemento por el cual se introduce aire de forma forzada al interior de la cámara de combustión. Esta pieza, por la disposición de sus alabes, permite que el flujo sea aspirado hacia el interior de la turbina (Fig. 1. 2) [1]. La *cámara de combustión*, Fig. 1. 2b, es donde se produce la combustión de la mezcla aire/carburante. La geometría de esta parte es muy variada dependiendo del tipo de motor de turbina donde se monten. Pueden ser de tipo cilíndrico o en forma de toroide. La *turbina*, Fig. 1. 2c, es la zona donde parte de la energía generada por la combustión de los gases, y expansión de los mismos, se transforma en energía mecánica. La *tobera del escape*, con formato típicamente cónico Fig. 1. 2d, tiene como función favorecer el constante flujo de aire en el interior de la turbina y poder dirigir efectivamente el escape de los gases de combustión, aumentando de esta forma el empuje/potencia del motor.

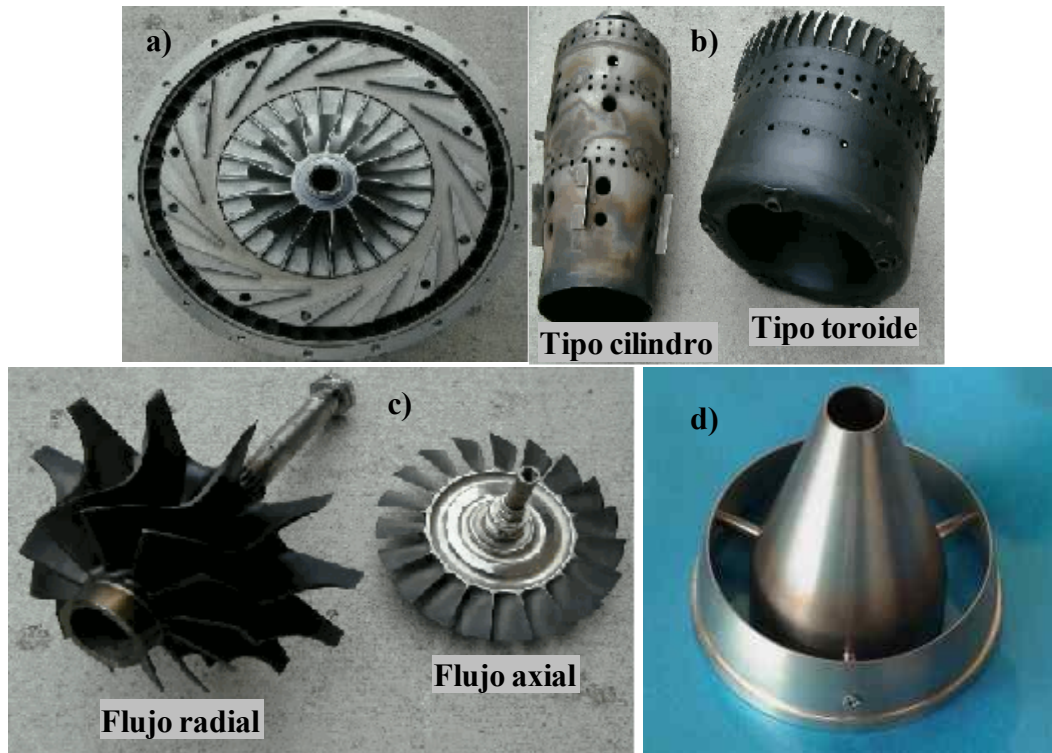


Fig. 1. 2 - Principales partes que constituyen una turbina de combustión de gas: a) compresor, b) cámaras de combustión, c) turbinas y d) tobera de escape.

Existen otros sistemas asociados a la turbina, como son los *intercambiadores de calor* [4], para aprovechamiento de la temperatura de los gases de salida. Esta temperatura está normalmente por encima de los 550 °C. Estos sistemas transmiten el calor de los gases de escape a los compresores. Aunque aumentan el rendimiento del motor, también incrementan el volumen y el peso, por lo que no son aconsejables para la industria aeronáutica [4].

Otro sistema es el denominado *recuperador*, donde parte del trabajo se emplea en accionar el compresor, y el remanente en accionar un generador eléctrico o algún otro dispositivo que requiera trabajo mecánico. En una turbina de gas con una eficiencia del 33%, aproximadamente 2/3 del trabajo producido se usa en comprimir el aire. El otro 1/3 está disponible para generar electricidad o impulsar un dispositivo mecánico [6]. Otra forma de aprovechar los gases calientes es utilizarlos para producir vapor de agua en una caldera y posteriormente en una turbina de vapor. A este circuito se denomina *ciclo combinado*.

Los motores de turbina más complejos también poseen varios dispositivos auxiliares tales como filtros, dispositivos de regulación de velocidad, de lubricación, de alimentación de la cámara de combustión y de puesta en marcha [4]. El uso de estos dispositivos depende de las características de velocidad de operación y de la relación peso/potencia de la turbina [4].

El principio de funcionamiento del motor de combustión interna de circuito abierto, como el de los motores de turbina, viene del ciclo de Brayton [4]. El funcionamiento está basado en el motor de pistones de flujo discontinuo donde la compresión se realiza en un cilindro, tras lo cual el aire comprimido pasa a una cámara de calentamiento donde será calentado por una fuente de calor externa, para finalmente expandirse en el cilindro de expansión, produciendo trabajo [4]. En la turbina de gas, el fluido sufre los mismos procesos que en un motor de pistones, aunque la turbina de gas presenta la característica diferencial de que es un motor de flujo continuo (Fig. 1. 3). Es decir el fluido aire/combustible, es admitido y expulsado del motor de forma continua, a diferencia de los motores de pistones, en que la admisión y expulsión son procesos intermitentes [1-2].

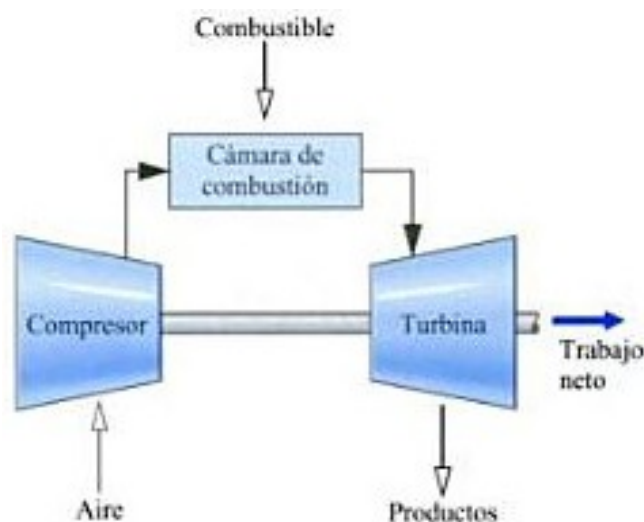


Fig. 1. 3 - Esquema de funcionamiento de una turbina simple [7]

En la Fig. 1. 4b y c, se pueden ver en los diagramas presión-volumen y temperatura-entropía, respectivamente, que describen el funcionamiento de un motor de turbina. Se considera que el ciclo es recorrido por un gas perfecto, siendo las transformaciones 1-2 y 3-4 isoentrópicas, mientras que las transformaciones 2-3 y 4-1

ocurren a presión constante. El tramo 1-2 correspondiente a la 1ª etapa cuando el aire entra en el compresor, es un proceso isoentrópico e isotérmico donde se produce un aumento de presión y disminución de volumen [7-8]. El tramo 2-3 corresponde a la entrada del aire en la cámara de combustión produciéndose la ignición [7-8]. Hay por tanto un aumento de temperatura y entropía a presión constante, con expansión del gas. A medida que el gas sale de la cámara de combustión pierde presión y gana velocidad, penetrando en la zona de la turbina. Esta etapa corresponde al tramo 3-4 [7-8]. El gas en su camino de salida atraviesa los alabes de la turbina haciendo girar el eje produciendo trabajo. La energía puede ser extraída en forma de potencia del eje, aire comprimido, empuje o cualquier combinación de éstos, pudiéndose utilizar para impulsar aviones, trenes, barcos, generadores de electricidad, o incluso automóviles.

Hay que puntualizar que aunque teóricamente se considera que los tramos 1-2 y 3-4 se dan en condiciones isoentrópicas, en la práctica existe un aumento de entropía en la etapa de compresión y disminución de esta en la de expansión [4], tal como se puede ver en el diagrama de la Fig. 1. 4d. Se observa que el área del ciclo real (12'34') es igual al área del ciclo teórico (1234), menos el área (122'1) que representa el aumento del trabajo de compresión debido al calentamiento del fluido por las pérdidas durante la compresión, más el área (344'3) que corresponde a la parte recuperada de las pérdidas en la expansión [1].

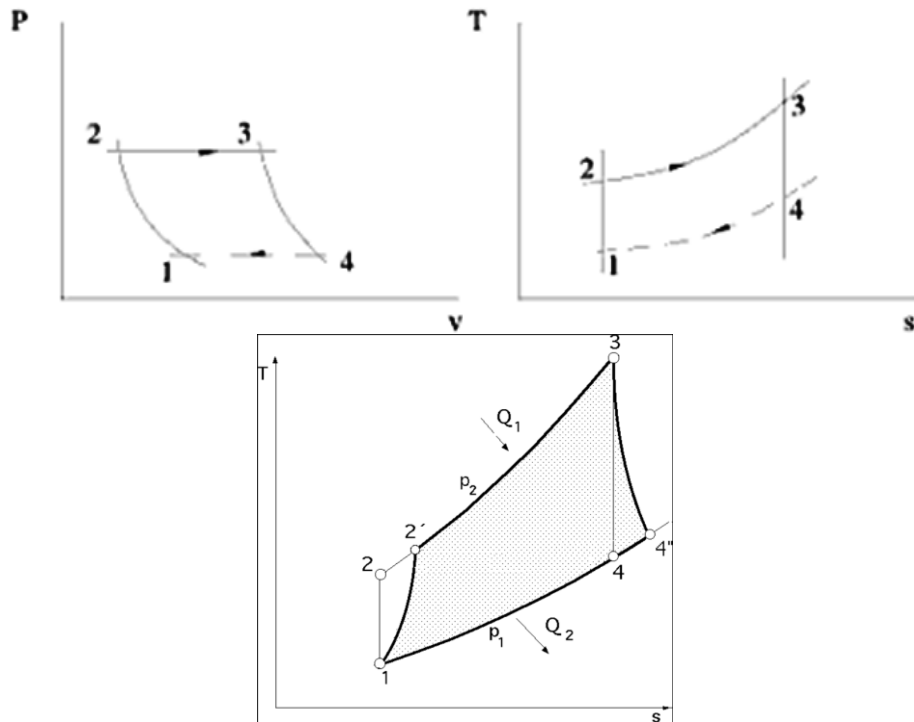


Fig. 1. 4 – Diagrama del ciclo de Brayton: a) en función de la presión y volumen [8], b) en función de la temperatura y entropía [8] y c) diagrama teórico y real (con relleno), en función de la entropía S y la temperatura T [1].

Una turbina de gas, en general, no funciona a plena potencia, por lo que la variación del rendimiento es un factor de gran importancia económica; para adaptar una turbina de gas a una potencia dada se puede actuar, por ejemplo, sobre la temperatura de admisión de los gases en la turbina [1].

Un ciclo simple (Brayton) con compresión sin refrigeración, expansión sin recalentamiento y sin recuperador, para una relación de compresión de 3.5-4, no sobrepasa un rendimiento del 20%. El mismo ciclo con regeneración puede alcanzar un rendimiento global del 30-32%, manteniendo el mismo grado de compresión. La refrigeración y el recalentamiento aportan una mejora sensible, ya que el rendimiento puede llegar a ser del orden del 38%, para grados de compresión hasta 9-10.

El mecanismo de regulación de las turbinas de gas actúa modificando el gasto másico del combustible inyectado. Cuando el circuito funciona en régimen estacionario el gasto másico de aire que circula en la instalación permanece invariable y a cada valor de la carga corresponde una temperatura de gases a la entrada en la turbina. En régimen transitorio, el gasto másico de aire es proporcional a la velocidad de rotación y se puede

modificar el gasto másico de combustible manteniendo constante la temperatura a la entrada de la turbina de potencia útil [1].

Los tipos de turbinas de gas se suelen clasificar según cuatro criterios [1]:

a) Según el ciclo termodinámico de funcionamiento:

a.1 Ciclo abierto. Si el fluido que se comprime es aire atmosférico y los gases de escape son vertidos a la atmósfera.

a.2. Ciclo cerrado. Si el fluido de trabajo opera en un circuito cerrado con circuitos secundarios.

a.3. Ciclo regenerativo. Si se aprovechan los gases de escape para precalentar el aire antes de ponerlo en contacto con el foco caliente.

b) Según la aplicación:

Propulsión aérea, marítima y ferroviaria, generación eléctrica, cogeneración, bombeo en gaseoductos, etc.

c) Tipo de cámara de combustión:

Silo, anular y tubo anular

d) Según el número de ejes:

Mono o multi-eje.

A continuación se muestran los tipos de turbina (estáticas) más característicos utilizadas para la producción de electricidad clasificándolas según diseño, tipo de cámara de combustión y número de ejes.

Turbina de gas aeroderivada (Fig. 1. 5): Tienen su origen en el diseño de turbinas para fines aeronáuticos, pero adaptadas a la producción de energía eléctrica en plantas industriales o como microturbinas. Son compactas, robustas y tienen alta relación potencia/peso, además, tiene gran versatilidad de operación, principalmente en el arranque, porque al derivar del diseño aeronáutico tiene gran capacidad para las rápidas subidas o bajadas de potencia. Su diseño compacto permite mover los gases a una gran velocidad con bajo caudal y pueden alcanzar potencias de hasta 50 MW. Su diseño facilita las operaciones de sustitución y mantenimiento, lo que hace viable que se lleven a

cabo revisiones completas en menores intervalos de tiempo [9-10] que las turbinas mayores.



Fig. 1. 5 - Turbina actual aeroderivada de alta potencia FT8 de Pratt and Whitney [11].

Como regla general, cuanto más pequeño sea el rotor, más alta debe ser la velocidad del eje de rotación para mantener la velocidad de la punta del alabe. Esto es, cuando el eje de rotación gira, la fuerza centrífuga empuja el aire desde la entrada del eje hasta la punta del álabe; la velocidad del aire originada por esta fuerza centrífuga viene representada por el vector \vec{w} . Por otra parte el aire es empujado también en la dirección de la trayectoria del extremo exterior del álabe, punto donde la velocidad es, $v = wr$. Estas dos velocidades, que actúan simultáneamente sobre el aire a la salida del álabe, se combinan entre sí para dar en dicha salida una resultante \vec{c}^1 que es, en magnitud y sentido, la velocidad absoluta a la que realmente el aire abandona el álabe, cuyo valor suele ser del orden del 50-70% de \vec{v} , dependiendo del ángulo de los alabes de salida β [1]. Esta velocidad determina las relaciones de presión máxima que se pueden obtener por la turbina y el compresor. Esto a su vez limita la potencia y la eficiencia máxima que se puede obtener por el motor. Para que la velocidad de la punta permanezca constante, si el diámetro del rotor se reduce a la mitad, la velocidad de rotación debe duplicarse. Por

¹ $c = v = wr$, siempre que $\beta = 90^\circ$

ejemplo los motores de grandes reactores operan alrededor de 10.000 rpm, mientras que microturbinas giran tan rápido como 500.000 rpm.

Turbina de gas industrial (Fig. 1. 6): La evolución de su diseño se ha orientado siempre al uso industrial para la producción de electricidad. Uno de los principales requerimientos de las turbinas industriales es que funcionen de forma continua a la máxima potencia. El peso y tamaño de estas solo están limitados por la dimensión del lugar de utilización. Están diseñadas para mover grandes cantidades de aire a bajas velocidades, buscando que los periodos de operación a máxima carga sean extensos, sin paradas ni arranques, pues sus paradas son más largas que las turbinas aeroderivadas, perdiéndose dinero al no tenerla en funcionamiento. Su rendimiento eléctrico es algo mayor que en las aeroderivadas, ya que puede aprovechar el calor de sus gases de escape para cogeneración. La potencia de estas turbinas puede llegar a los 500 MW y su velocidad de rotación es importante ya que son usadas para la producción de electricidad deben rondar los 50-60 Hz. Su mantenimiento debe realizarse in si-tu debido a su gran tamaño y peso, buscando alargar lo más posible en el tiempo las revisiones completas del equipo [9-10].

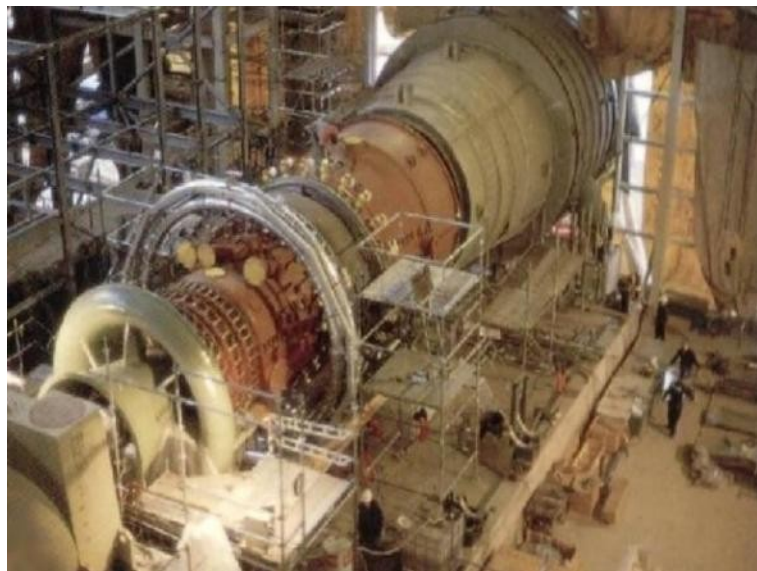


Fig. 1. 6 - Turbina de uso industrial para producir electricidad [12].

Dependiendo del tipo de cámara de combustión empleada en la turbina, estas pueden clasificar en tres categorías:

Cámara de combustión tipo silo: Este tipo de turbinas tienen la cámara de combustión fuera del eje que une la turbina y el compresor, situado en la parte superior (Fig. 1. 7), los inyectores se instalan atravesando el techo superior de la cámara, y los gases de escape llegan a la turbina de expansión por una abertura inferior conectada a ésta, son turbinas que por ahora se utilizan para combustibles experimentales como el hidrogeno [9-10, 13].

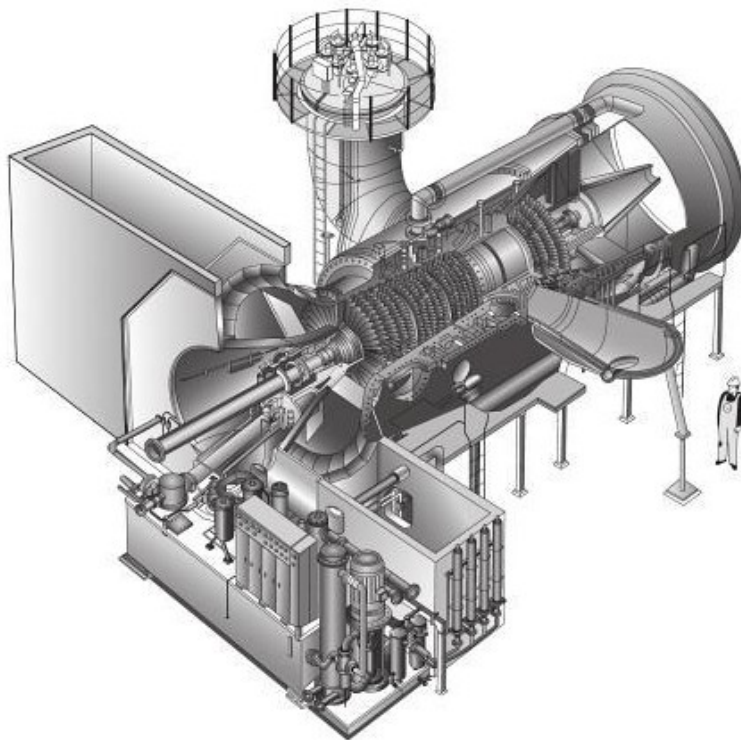


Fig. 1. 7 - Cámara de combustión tipo Silo [13].

Cámara de combustión anular: En este caso la cámara consiste en un anillo orientado axialmente instalado alrededor del eje entre el compresor y la turbina. Tiene un único tubo de llama y cerca de 15 a 20 quemadores dispuestos a lo largo del anillo Fig. 1. 8. Consigue una buena refrigeración de los gases de combustión y bajas pérdidas de carga, aunque la distribución de temperaturas y la mezcla combustible/comburente es menos uniforme que en cámaras tubo anulares que se verán a continuación. Este diseño es utilizado por los fabricantes Alstom y Siemens, y en general en turbinas aeroderivadas [9-10].

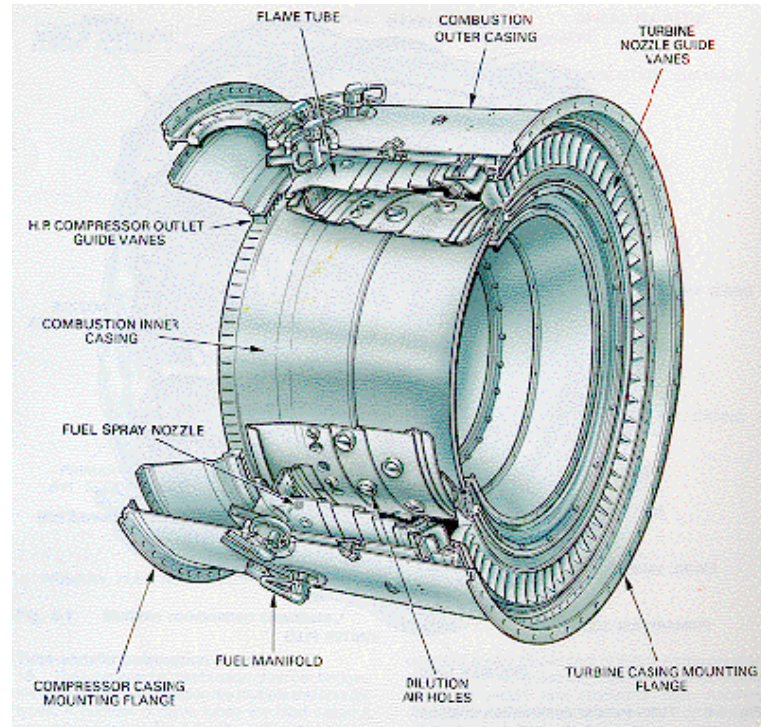


Fig. 1. 8 - Cámara de combustión Anular [10].

Cámara de combustión tubo anular: Este tipo de cámara de combustión está formada por una serie de cilindros distribuidos alrededor del eje de forma uniforme, Fig. 1. 9. Cada uno posee un inyector y una bujía. Si uno de ellos deja de funcionar y no es detectado, pueden producirse diferencias de temperaturas en la estructura. La pieza de transición es la que recoge todos los gases de combustión para dirigirlos a la turbina de expansión. Son más pesadas al tener varias cámaras de combustión y tienen mejor resistencia estructural que las anulares, pero menor rendimiento. Esta tecnología es utilizada en los diseños de los fabricantes Mitsubishi y General Electric [9-10].

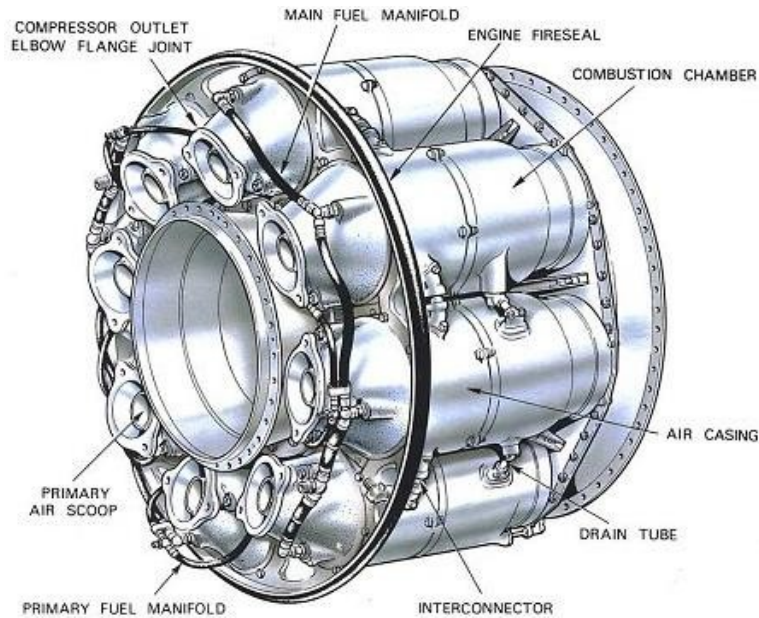


Fig. 1. 9 - Cámara de combustión Tubo anular [14].

Dependiendo del número de ejes las podemos clasificar como:

Turbina mono-eje: En este tipo de turbinas el compresor, turbina de expansión y generador giran de forma solidaria con un único eje de rotación, Fig. 1. 10. Es el diseño usual en las grandes turbinas comerciales de generación eléctrica. La velocidad de giro es en la inmensa mayoría de los casos de 3000 rpm para ajustarse a los 50-60 Hz de la red eléctrica.



Fig. 1. 10 - Turbina mono eje [10].

Turbina multi-eje (Fig. 1. 11): En este caso la turbina de expansión se encuentra dividida en 2 secciones, la primera o turbina de alta presión, se encuentra unida al compresor axial al que proporciona la potencia necesaria para su funcionamiento. La segunda sección comparte eje con un generador, aprovechando la rotación de la misma para la generación de electricidad. Esta tecnología es utilizada en aeroderivadas y turbinas de pequeña potencia, y ofrece un mejor comportamiento frente a variaciones de carga.

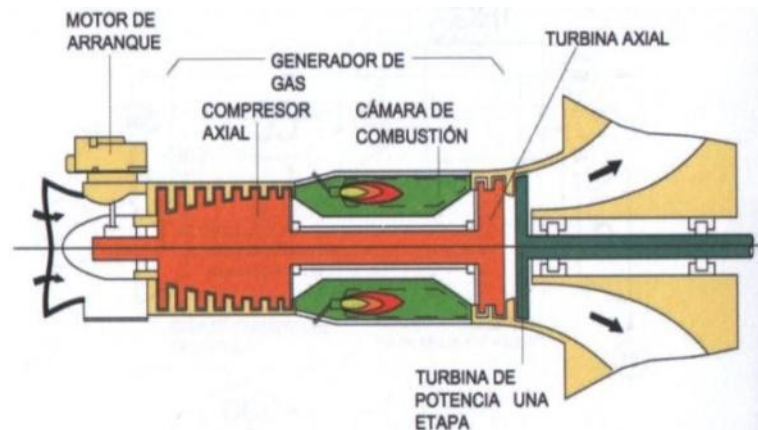


Fig. 1. 11 - Turbina multi eje [10].

Existen otros tipos de turbinas de gas que por su dimensión se denominan microturbinas. Se suelen distinguir las turbinas de gas pequeñas de las microturbinas por la potencia que generan, las primeras de 100-500 kW y las microturbinas inferiores a 100 kW y trabajan a altas velocidades de rotación, entre 100.000 y 500.000 rpm (Fig. 1. 12) [15].

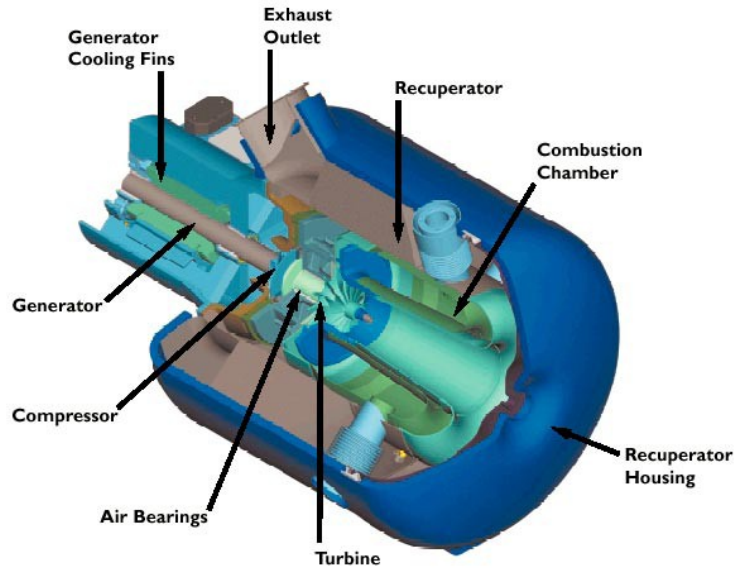


Fig. 1. 12 – Microturbina Capstone C30, extraído de la ref. [15].

Estas turbinas pueden ser utilizadas en distintas áreas, tales como [15]:

- motores híbridos de automóviles con propulsión eléctrica utilizando turbogeneradores
- motores de barcos tal como los sistemas de propulsión naval que utilizan dobles turbinas de gas vinculadas a una única hélice
- pequeños aviones
- instalaciones de energía de emergencia y unidades pequeñas descentralizadas de cogeneración para el suministro combinado de energía eléctrica y calor en viviendas e industria

También se ha propuesto la combinación de microturbinas con las pilas de combustible (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) para el suministro de energía en vehículos como una forma de aporte de energía más respetuosa con el medio ambiente, pues reduce las emisiones de dióxido de carbono, que al mismo tiempo ahorra recursos energéticos, consiguiendo eficiencias del 73% [15-16].

Como en todos los motores térmicos, las mayores temperaturas de combustión permiten una mayor eficiencia. Sin embargo, las temperaturas están limitadas por la capacidad de los materiales con que están construidas las partes calientes del motor para soportar altas temperaturas y presiones. Con el propósito de disminuir las altas temperaturas muchas turbinas cuentan con complejos sistemas de refrigeración en los

alabes. La temperatura de salida de los gases de la cámara de combustión viene limitada por la resistencia mecánica de los álabes de la turbina, que tienen que soportar elevadas temperaturas de trabajo, del orden de 850 °C para las turbinas industriales (sin álabes refrigerados), pudiendo llegar a alcanzar los 1000 °C en las turbinas modernas (álabes refrigerados) y 1200 °C en las turbinas de gas de aviación [1].

La distribución de temperaturas a la salida de la cámara de combustión debe ser lo más uniforme posible para evitar sobrecalentamientos locales de los álabes y poder aumentar la temperatura media de entrada en la turbina con el consiguiente incremento de su potencia específica [1].

La precisión que requiere la fabricación de los componentes y el tipo de aleaciones empleadas a menudo hace que la construcción de una sencilla turbina sea muy complicada. Las turbinas más sofisticadas (tales como las encontradas en los reactores modernos) pueden tener ejes múltiples (carretes), cientos de alabes en la turbina (Fig. 1. 13), paletas móviles del estator, y un complejo sistema de tuberías, combustores e intercambiadores de calor.

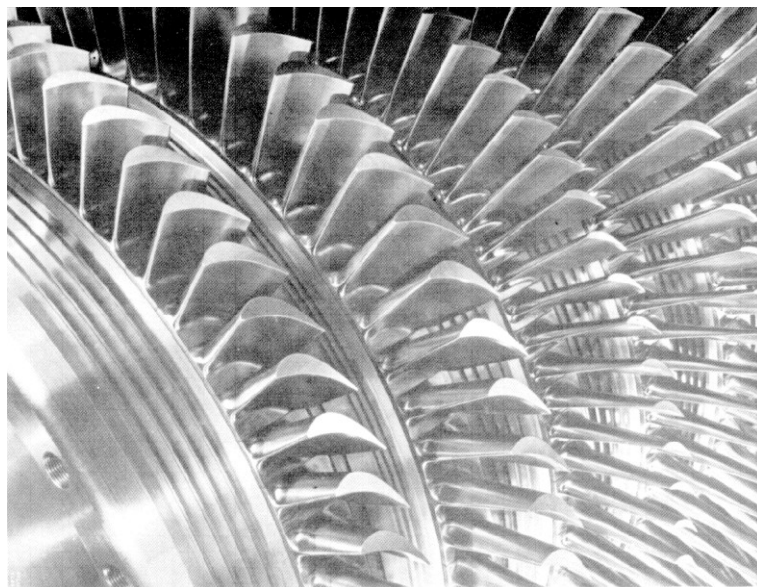


Fig. 1. 13 - Alabes de una turbina de gas [1].

1.1.1. TBC y EBC - Materiales, temperatura de uso, condiciones y refrigeración

La temperatura convencional de entrada de gases en la turbina es $\cong 950$ °C y la temperatura de entrada en el recuperador es de aproximadamente 600 °C. Las temperaturas de entrada en una turbina consideradas elevadas estarían en torno a 1400 °C y aproximadamente 1000 °C para la temperatura de entrada en el recuperador. Esto hace que la aplicación de materiales más refractarios sea crucial.

El desarrollo de los actuales motores de turbina de gas ha sido el resultado de las mejoras continuas en las distintas ramas de ingeniería, incluyendo el diseño de la turbina, y en los materiales [15, 17]. En la Fig. 1. 14 se muestra la evolución de la temperatura máxima que soportan los álabes de la turbina de gas de aviación en función de los distintos diseños realizados a lo largo de los últimos 70 años, así como las previsiones futuras.

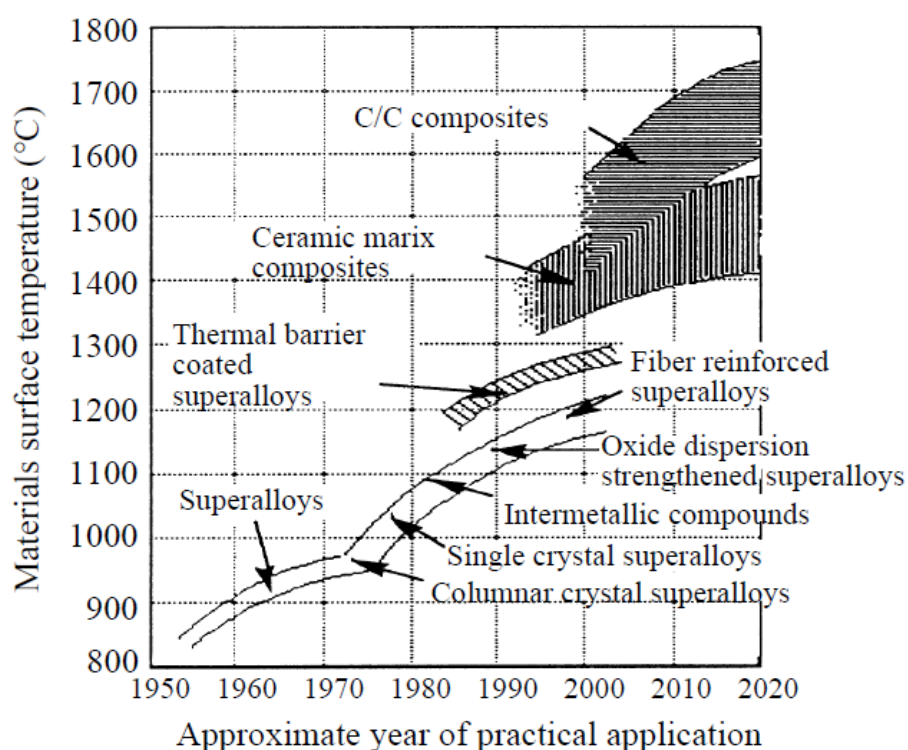


Fig. 1. 14 – Evolución experimentada en las últimas décadas de la máxima temperatura que soportan los álabes de turbina y en función de los materiales utilizados, extraído de la ref. [15].

El aumento de la temperatura indicado en la Fig. 1. 14 es debido principalmente a tres factores: avances en los *materiales* con la producción de composiciones/aleaciones más resistentes a fluencia y a la oxidación junto con la mejora en las tecnologías de fundición de superaleaciones, facilitando la producción de grandes piezas tales como alabes y rotor. Así se produjeron álabes con canales internos que permitían su *refrigeración*. También ha sido importante el desarrollo de *recubrimientos* cerámicos mediante técnicas de proyección térmica sobre los componentes de la turbina [17], conocidos como barreras térmicas o *thermal barrier coatings (TBC)*, en la terminología anglosajona. A mediados de 1970 se probó con éxito en motores de turbina de gas para aeronáutica el primer recubrimiento tipo TBC [18]. Actualmente son utilizadas para proteger frente a la corrosión y oxidación a elevadas temperaturas zonas de combustión, piezas de transición, alabes y otros componentes metálicos [19].

TBC

Tal como se puede ver en la Fig. 1. 15 un sistema TBC está compuesto de cuatro partes: i) un sustrato de una superaleación basada en níquel o cobalto, ii) una capa de anclaje (*bond coat*) de aluminato de níquel o platino o de una aleación del tipo MCrAlY ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) de 75 a 150 μm de espesor, iii) una capa que se crea por la oxidación de la capa de anclaje durante la deposición de la capa superior y crece durante la puesta en servicio, comúnmente llamada *thermally grown oxide (TGO)*, normalmente esta capa es de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un espesor de 1 a 10 μm y iv) una capa superior de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (7–8 wt% Y_2O_3) (YSZ), que es el material por excelencia usado en esta aplicación y funciona como aislante térmico con un espesor de 100-400 μm , dependiendo de la técnica de deposición empleada.

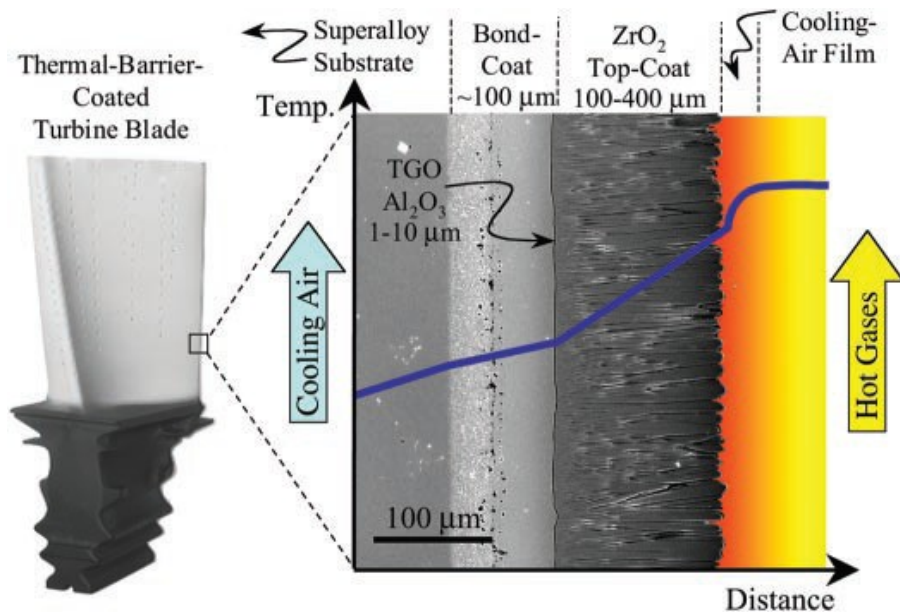


Fig. 1. 15 - Micrografía de una TBC, superpuesta a un diagrama esquemático que muestra el gradiente de temperatura que crea por su presencia, extraído de la ref. [20].

Las TBC suelen crear un gradiente de temperatura entre la superficie del recubrimiento y el sustrato de 100 a 300 °C, evitando que la temperatura del sustrato supere su temperatura de fusión y aumentando, de esta forma, su tiempo efectivo de uso. De hecho, una disminución de la temperatura del sustrato metálico recubierto con una TBC en sólo 30-60 °C puede duplicar el tiempo de vida medio de un componente [19]. De la misma forma, la TBC permite que la turbina funcione a temperaturas de gas más elevadas sin aumentar la temperatura de la superficie de la superaleación, obteniendo con ello una mayor eficiencia del motor [17, 20]. De hecho, en algunos casos, el uso de las TBC ha simplificado el diseño de los álabes disminuyendo las deformaciones térmicas. Sin embargo, sin duda, el mayor beneficio de TBC ha consistido en extender la vida de los motores al disminuir la temperatura de sus componentes en las secciones más calientes de la turbina [17].

Materiales empleados en TBC

Los principales requisitos que deben cumplir las TBC son: tener baja conductividad térmica y baja densidad para minimizar las cargas centrífugas en los

componentes rotatorios [17]. De la misma forma es deseable que los materiales para esta aplicación sean tolerantes a las deformaciones así como resistentes a las tensiones asociadas en ciclos térmicos como consecuencia del desajuste de coeficiente de expansión térmica entre el recubrimiento y la aleación subyacente [17].

Tal como se comentó anteriormente, a mediados de los años 70, se realizaron las primeras TBC en el Lewis Research Center de la NASA, que eran estructuras bicapa compuestas por una capa relativamente densa de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 proyectada con plasma atmosférico (APS) sobre una capa de anclaje de NiCrAlY [18]. Este sistema se ensayó en una turbina de combustión de gas de aplicación en aeronáutica, mostrando un buen comportamiento [18], lo que marcó el comienzo de las modernas TBC de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 . Inicialmente se añadía 12 a 20% en peso de Y_2O_3 para estabilizar completamente la fase cúbica del ZrO_2 . Más tarde, mostraron que se podía lograr una vida más larga (numero de ciclos hasta el fallo) mediante la reducción del contenido de Y_2O_3 hasta niveles entre el 6 y 8% en peso [18, 21], tal como se muestra en la Fig. 1. 16.

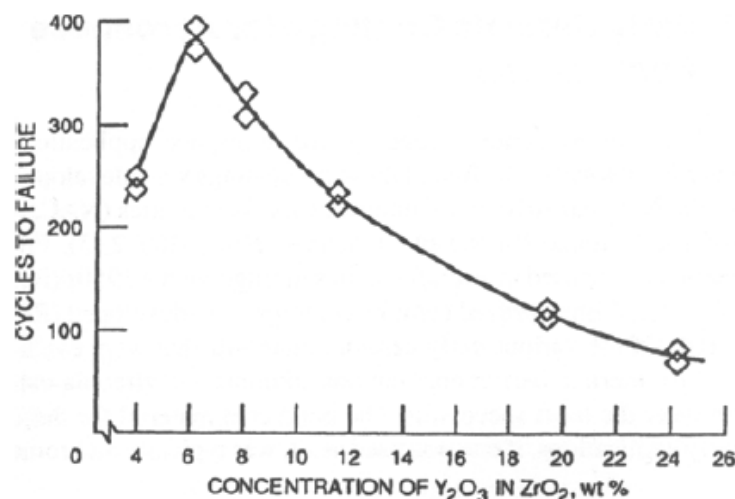


Fig. 1. 16 - Resultados de las pruebas mostrando que la composición óptima para las TBC se produce en el intervalo ZrO_2 / 6-8 Y_2O_3 , extraído de la ref. [18].

Las condiciones de servicio de las turbinas, temperatura máxima y tiempo en uso, varían entre aeronaves y turbinas de generación de energía [17] y determinan el tiempo de vida de los recubrimientos. Los fallos que se producen en los recubrimientos son comúnmente debidos: (a) la pérdida de cohesión en las capas cerámicas y (b) la pérdida de adhesión entre la cerámica o la capa de anclaje y el sustrato. Esta pérdida de

adherencia se da a temperaturas superiores a los 1000 °C debido a la oxidación de la capa de anclaje [22]. Por otro lado los motores de turbina de gas modernos requieren un aumento significativo de la temperatura en servicio de los gases para conseguir la máxima eficiencia [23]. Además, se pretende reducir, o incluso eliminar, los sistemas de refrigeración utilizados actualmente [23]. Algunos componentes de estos motores, como cámaras de combustión, alabes, piezas de transmisión y otros componentes metálicos presentes en zonas calientes de los motores, están sujetos a severas sollicitaciones mecánicas, a elevadas temperaturas, y procesos de erosión y corrosión debido al ataque de sales de azufre, sodio y vanadio, procedentes de los combustibles [23].

En la nueva generación de turbinas de gas se pretende la sustitución de determinados componentes metálicos por materiales cerámicos no oxidicos que resistan a elevadas temperaturas para, de esta forma, poder aumentar la temperatura de trabajo y conseguir una combustión más eficiente [24].

1.2. Componentes cerámicos en turbinas

El aumento de la eficiencia del motor de turbina de gas a nivel de eficiencia y la reducción de las emisiones de combustión, tales como, CO_x y NO_x requiere una nueva generación de materiales estructurales en la sección caliente con capacidad térmica considerablemente superior a los actuales materiales metálicos [25] pues estos han alcanzado su límite frente a las exigencias térmicas y de corrosión de estos sistemas [26]. En determinadas aplicaciones industriales y militares se requieren materiales estructurales con capacidad de resistir a temperaturas por encima a la de fusión de las actuales superaleaciones de Ni (1350 °C)

Los materiales cerámicos suelen ser más resistente a la oxidación, corrosión y desgaste, así como mejores aislantes térmicos que los metales [19]. En la Fig. 1. 17 se puede observar un esquema de la evolución de la temperatura de la cámara de combustión de las turbinas de gas con el paso de los años y el previsto aumento de temperatura que los materiales cerámicos no oxidicos pueden proporcionar a estos sistemas. También se muestran dos imágenes comparativas entre un componente metálico y otro cerámico después de ser sometidos a distintas temperaturas y tiempos de ensayo. Se puede

comprobar que mientras que el componente metálico ha sufrido daño superficial, el componente cerámico solo presenta un cambio de coloración después de haber sido ensayado durante 200 h más y a una temperatura 300 °C superior.

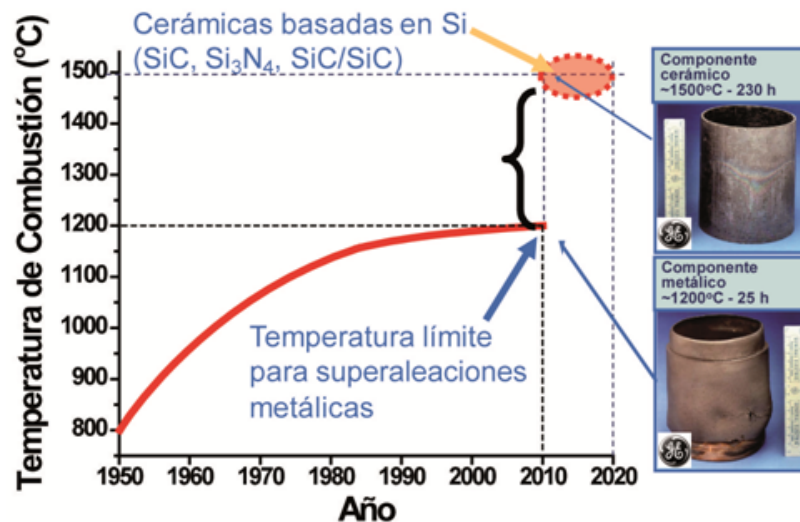


Fig. 1. 17 – Evolución temporal del incremento de temperatura en la cámara de combustión mostrando el salto cuantitativo que produciría el uso de componentes fabricados con materiales cerámicos no oxídicos.

Los principales candidatos para el empleo como componentes estructurales en la ingeniería de alta temperatura de la próxima generación de turbinas de combustión son los materiales cerámicos no oxídicos basados en silicio, como el carburo de silicio (SiC), reforzado con fibras de SiC y el nitruro de silicio auto-reforzado, Si₃N₄ [27-28].

Comparativamente con las superaleaciones convencionales de níquel, estos materiales cerámicos poseen menor densidad (aproximadamente un tercio), elevada resistencia a altas temperaturas y durabilidad. Estas propiedades permiten menores requerimientos en cuanto al sistema de refrigeración y aumentan el empuje en la turbina [29] ya que el menor peso reduce la inercia de la misma, lo que reduce el consumo de combustible hasta un 27% aumentando de esta forma la eficiencia del motor de combustión y disminuyendo la emisión de gases de efecto invernadero, CO₂ y NO_x.

1.3. Problemas de Oxidación/Recesión de los materiales basados en silicio (Si_3N_4 y SiC) frente al H_2O

En ambientes secos, los materiales cerámicos no oxídicos como el carburo y el nitruro de silicio (SiC o Si_3N_4) presentan excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura debido a la formación de una capa protectora de óxido de silicio (SiO_2) [30-32]. La oxidación está gobernada por un proceso de tipo parabólico que implica la formación y el crecimiento de esta capa estable de SiO_2 sobre la superficie del carburo de silicio (Fig. 1. 20a) o del nitruro [33]. La presencia de esta capa protectora aumenta la estabilidad del material bajo condiciones de alta temperatura al frenar el proceso de oxidación.

En condiciones de baja presión parcial de oxígeno, tiene lugar la “oxidación activa” (Fig. 1. 18) que produce la formación directa de SiO(g) [34]. Sin embargo, en algunos casos, como la combustión de combustible enriquecido o ciertos tratamientos térmicos, la atmósfera creada puede ser de baja presión oxidante y contener cantidades apreciables de gases reductores. En estas condiciones están presentes tanto gases oxidantes (O_2 , CO_2 , H_2O hasta 10% [27]), formando SiO_2 , como reductores (CO , H_2) que con la continuada exposición hacen que la SiO_2 se reduzca a SiO(g) [28] conduciendo al rápido consumo del sustrato de SiC lo que lleva a cambios dimensionales en los componentes [30-32, 35].

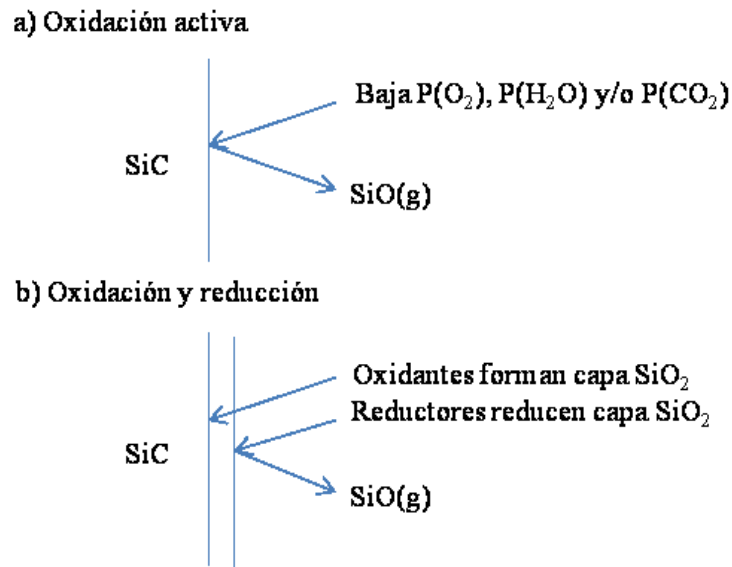
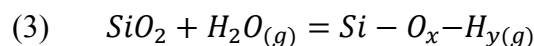
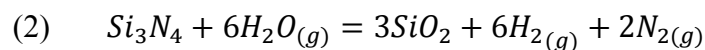
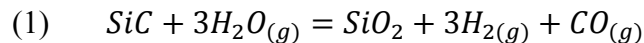


Fig. 1. 18 - Esquema de los dos tipos de formación de $SiO(g)$: a) oxidación activa y b) oxidación con formación de SiO_2 y reducción [36].

A. C. Lea [33] estudió la cinética de oxidación del SiC y observó que la velocidad de oxidación en presencia de vapor de agua se acelera en comparación con la velocidad en ambiente seco. Recientemente, Opila y Hann [30, 36] han propuesto un modelo para explicar la oxidación acelerada del SiC o del Si_3N_4 expuestos a elevadas temperaturas en atmósferas de vapor de agua. En su trabajo demostraron que la oxidación se produce por un proceso de tipo paralineal que implica la oxidación del SiC y del Si_3N_4 por H_2O para formar sílice y luego la volatilización de esta por reacción con H_2O para formar enlaces Si-O-H (g). Las especies y reacciones involucradas en este proceso se muestran en las expresiones (1) a (3).



Con los elevados niveles de vapor de agua en los ambientes de combustión y la exposición continuada, la capa de sílice superficial se volatiliza, se produce una pérdida

de peso significativa y a la degradación del material. En la Fig. 1. 19 se compara una capa oxidada que se produce en un ambiente seco con otra en ambiente rico en vapor de agua (10% H_2O) para un SiC sometido a una temperatura de 1200 °C y una presión de gas de 10 atm durante 100 h. Tal como se puede observar en condiciones de baja humedad se produce una fina capa oxidada que es compacta (Fig. 1. 19a), mientras en atmósfera de vapor de agua la capa es más gruesa y porosa (Fig. 1. 19b).

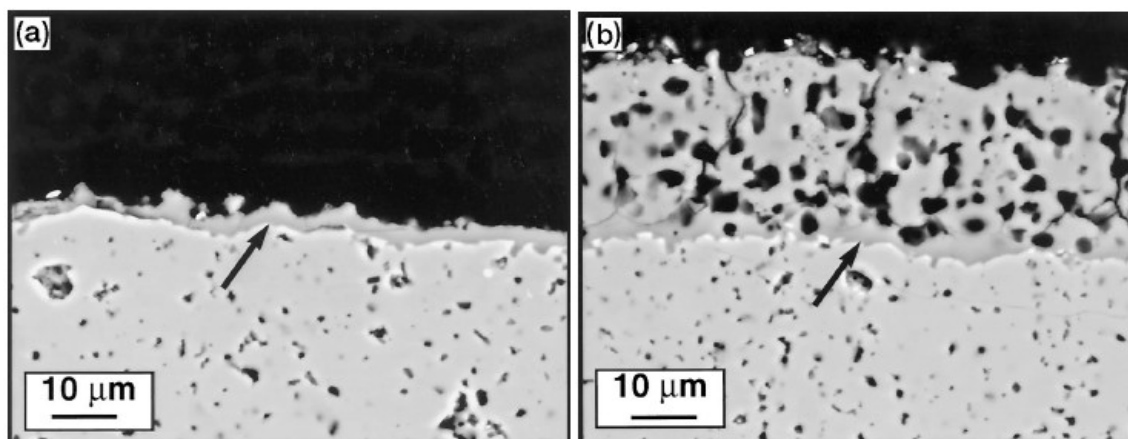


Fig. 1. 19 - Capa de sílice sobre SiC después de 100 horas, a 10 atm y a 1200 °C (a) envejecida en aire y (b) envejecida en vapor agua (15% H_2O), extraído de la ref. [35].

La formación de la capa de sílice sigue una cinética de tipo parabólico (Fig. 1. 20), mientras que la volatilización de la sílice es un proceso de tipo lineal [30, 33]. Para largos tiempos de exposición la velocidad de crecimiento de la capa de sílice se equilibra con el proceso de volatilización, determinándose una cinética paralineal de recesión. La cinética se puede determinar mediante la medida de la recesión o por peso, como se ve en la Fig. 1. 20.

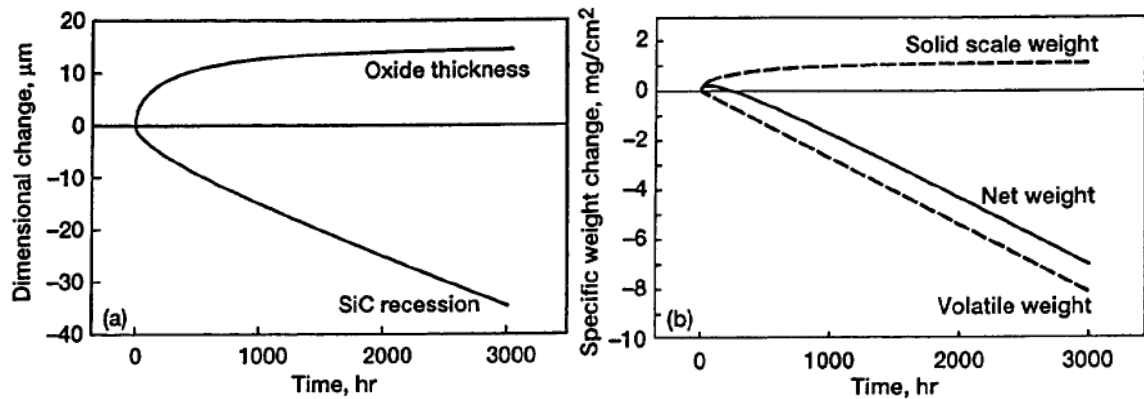


Fig. 1. 20 - Representación grafica de la tasa de formación de sílice y volatilización a) controlando los cambios dimensionales y b) por el peso del sustrato frente al tiempo.

La solución planteada a este problema consiste en recubrir el material con capas protectoras frente a la corrosión por vapor de agua, llamadas barreras ambientales, que son recubrimientos complejos y formados en general por diversas capas [24] como se discutirá a continuación.

1.4. EBC desarrollo y tipos

En los años 90 se propuso que la solución al problema de la volatilización sería emplear un recubrimiento sobre los sustratos cerámicos. Estos recubrimientos se denominaron barreras ambientales (Environmental Barrier Coatings ó EBC en la terminología inglesa) y son considerados la opción más prometedora para la aplicación en las secciones calientes de estas turbinas de gas [37-39]. Las características que se buscan en estos sistemas están esquematizadas en la Fig. 1. 21 [40].

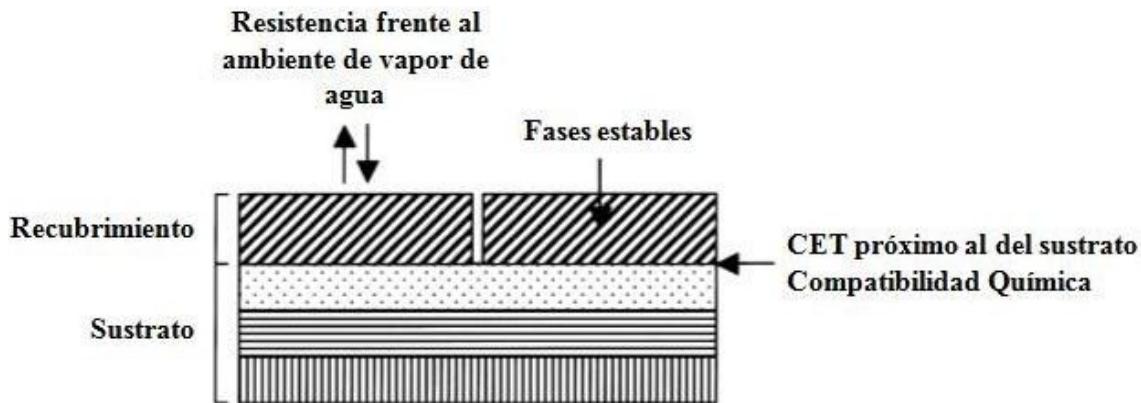


Fig. 1. 21 - Especificaciones clave para la selección de materiales para el empleo en EBC [40].

Primero los recubrimientos deben presentar resistencia a la recesión provocada por atmosferas de vapor de agua, esto es, deben mostrar baja permeabilidad al oxígeno para limitar su transporte a través del recubrimiento [40].

Segundo, los recubrimientos deben poseer un coeficiente de expansión térmica (CET) próximo al del sustrato para prevenir la delaminación o el agrietamiento debido las tensiones residuales provocadas por la diferencia entre sus CET [40].

Tercero, los recubrimientos deben ser estables a altas temperaturas. porque la transformación de fases está normalmente acompañada por cambios volumétricos pudiendo comprometer la integridad del recubrimiento [40].

Cuarto, los recubrimientos deben ser químicamente compatibles con el sustrato para evitar reacciones químicas perjudiciales para el sistema [40].

En la Fig. 1. 22 se presenta de forma esquemática la cronología del desarrollo científico de las EBC. La figura muestra la evolución de los recubrimientos de mullita y de mullita con óxidos refractarios.

A mediados de los años 80, Solar Turbines inició el desarrollo de recubrimientos de óxidos refractarios (mullita/alúmina, Y_2O_3 , y ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3) proyectados por plasma para proteger de la corrosión los tubos de intercambiadores de calor de SiC. Los revestimientos de mullita mostraron mejor durabilidad en ciclos térmicos y en las pruebas de corrosión en caliente, en comparación a los demás óxidos refractarios. Sin embargo, los recubrimientos de mullita proyectados por plasma tendían a desarrollar grietas durante la exposición térmica, permitiendo que las especies corrosivas penetraran por las grietas y atacaran al sustrato de SiC. También por estos años, el Oak Ridge

National Laboratory (ORNL) desarrolló un proceso de suspensión acuosa para aplicar recubrimientos que contenían de 50 a 90% en peso de Al_2O_3 sobre SiC [41]. Los recubrimientos que poseían mullita como fase principal dieron mejores resultados, si bien, todos los recubrimientos mostraban agrietamientos y delaminaciones durante la exposición térmica.

A inicios de los años 90, un grupo del NASA Glenn Research Center hizo patente que la mullita proyectada por plasma contenía una gran cantidad de fase amorfa [42] y su cristalización estaba acompañada por una contracción volumétrica, que se identificó como la fuente primaria de la formación de grietas en los recubrimientos mullita proyectados. Posteriormente, este mismo grupo desarrolló una versión modificada del proceso de proyección por plasma que eliminaba en gran parte la fase amorfa de mullita en el recubrimiento. Esta segunda generación de recubrimientos de mullita mostraron una mejor resistencia al choque térmico y buena adhesión al sustrato, incluso después de tratamientos de 1200 horas a temperaturas de 1300 °C en aire [43] y también en un banco de pruebas con alta presión de gas durante (ensayos de 150 horas a 1000 °C) [34].

Por otro lado también se confirmó que la porosidad inherente en los recubrimientos de proyección por plasma impulsaba la migración de agentes corrosivos a través del recubrimiento durante la exposición prolongada a altas temperaturas. Para superar estas deficiencias, el grupo de Sarin en la Univ. de Boston probó la formación de recubrimientos de mullita depositados químicamente en fase de vapor (CVD) [44], que produce recubrimientos densos y adherentes, con la capacidad de controlar las propiedades microestructurales y morfológicas. Ya finales de los años 90, el laboratorio de ORNL prueba la corrosión de los recubrimientos de mullita depositados químicamente por fase de vapor en presencia de sales alcalinas fundidas. Los resultados indicaron que estos recubrimientos eran una barrera efectiva a la corrosión en ambientes de alta temperatura corrosivos, incluyendo $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, en ambientes oxidantes y a la exposición directa de gases de salida de una tobera de combustión (ensayo Jet).

Paralelamente, el grupo de NASA siguió desarrollando el método de proyección por plasma modificado para EBC y planteaba un nuevo sistema multicapa, que daría lugar a lo que denominaron segunda generación de recubrimientos multicapa resistentes frente al vapor de agua. Consistía en un sistema de tres capas con una capa de anclaje de silicio,

una capa intermedia de mullita cristalina y una capa superior de un aluminosilicato de bario y estroncio, BSAS.

En la sección siguiente se presenta con mayor detalle las características más sobresalientes de las distintas EBC descritas.

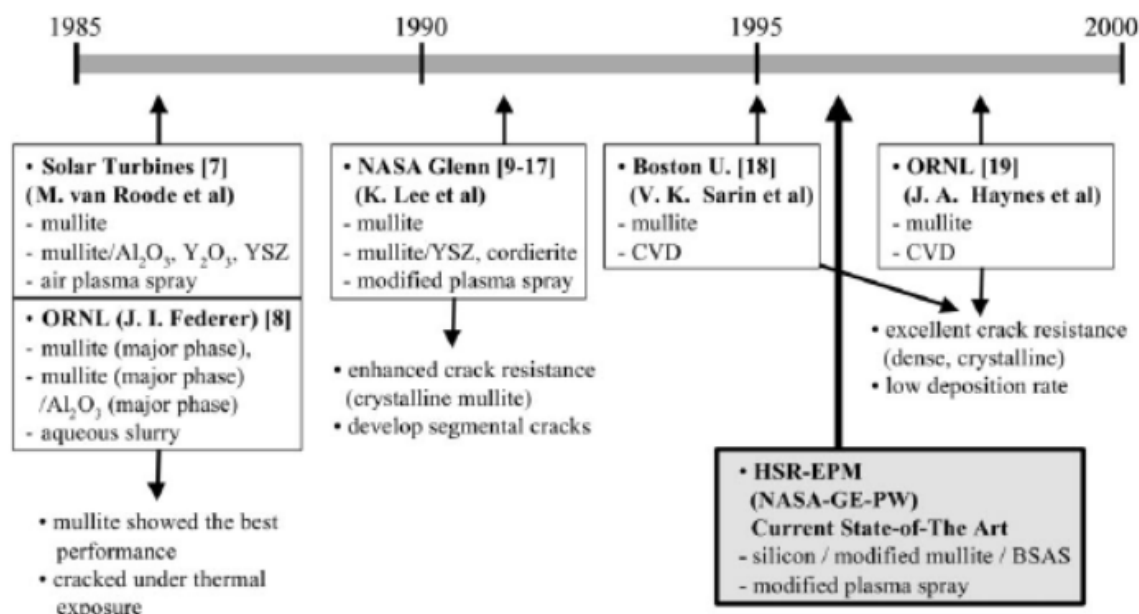


Fig. 1. 22 - Evolución de los recubrimientos de mullita y de sistemas de mullita con óxidos refractarios [40].

1.4.1. Primeros tipos de EBC

La evolución de la estructura de las EBC se ha clasificado en la literatura como generaciones distintas de desarrollos, determinadas por variaciones los materiales empleados o en el tipo de técnica utilizada para su procesamiento y el tipo de apilamiento.

1ª Generación de recubrimientos monocapa de mullita

Como ya se ha mencionado, los primeros estudios sobre recubrimientos refractarios aplicados al SiC fueron realizados por Solar Turbines y el Oak Ridge National Laboratory, probando una batería de materiales: Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , mullita,

cordierita y etc. Derivado de estos estudios, se confirmó que de entre todos los recubrimientos experimentados era el de mullita el que ofrecía mayor adherencia y protección a los sustratos de SiC. De esta forma, la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fue el primer intento como material para esta aplicación [42], ya que posee un coeficiente de expansión térmica ($\alpha = 5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) muy próximo al de materiales como el Si_3N_4 ($\alpha = 3.5\text{-}4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y SiC ($\alpha = 4.3\text{-}4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Sin embargo, se verificó que los recubrimientos de mullita tendían a agrietarse cuando eran sometidos a los ensayos térmicos de ciclado [45]. Con el propósito de evitar la aparición de grietas en los recubrimientos de mullita tras los ensayos de simulación en las condiciones de trabajo, surge la denominada segunda generación de recubrimientos monocapa de mullita EBC.

2ª Generación de recubrimientos monocapa de mullita

Los investigadores del NASA Glenn Research Center comprobaron que en las condiciones de proyección por plasma empleadas, los recubrimientos de mullita se solidificaban sobre el sustrato frío, sin que llegara a cristalizar totalmente [25]. De esta forma, el recubrimiento contenía un porcentaje de fase amorfa importante que posteriormente cristalizaba al tratarlo a temperaturas de $\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observó que el agrietamiento era debido a la cristalización de la fase amorfa de mullita ya que venía acompañada de una contracción volumétrica [42]. Para evitar esto, situaron el sustrato de SiC en el interior de un horno a $\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la proyección [46], consiguiendo una capa de mullita cristalina que exhibía más resistencia al choque térmico y durabilidad, permaneciendo adherida al sustrato después de su exposición durante 1200 h a temperaturas superiores a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire [43, 47] y también soportaron más de 150 h a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósferas de alta presión de vapor de agua [34].

En la Fig. 1. 23 se pueden comparar las microestructuras de ambas capas de mullita. La primera (Fig. 1. 23a) corresponde a una capa de mullita proyectada sin calentar el sustrato, mientras que la segunda (Fig. 1. 23b) es una capa de mullita proyectada mientras se realiza el calentamiento del sustrato (2ª Gen.). Ambas envejecidas en aire durante 48 h a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en ciclos de 2 h a dicha temperatura. En la primera (Fig. 1. 23a) se puede apreciar la formación de una red conectada de grietas con poros de gran

tamaño, mientras que en la mullita de segunda generación (Fig. 1. 23b) se aprecia una menor cantidad de grietas y menor porosidad.

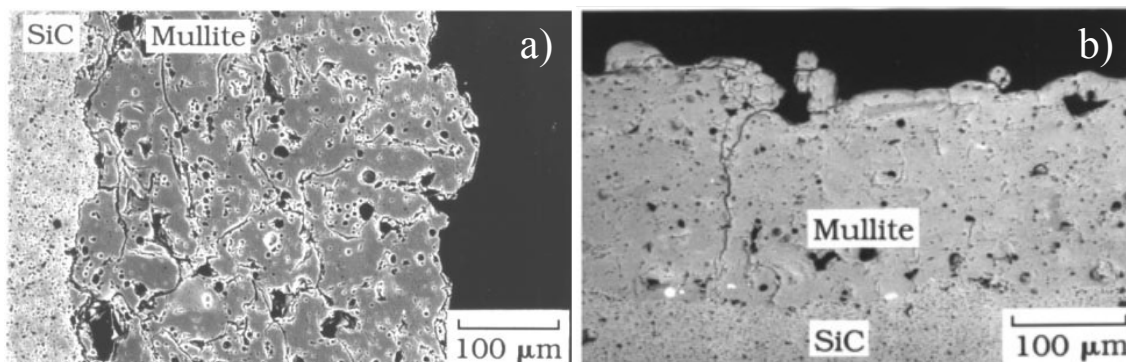


Fig. 1. 23 - Comparación de la 1ª Gen. a) con la 2ª Gen. b) de recubrimientos de mullita proyectada por plasma y envejecidos en aire a 1000 °C durante 48 h en ciclos de 2 h a la máxima temperatura [40].

A pesar del mejor comportamiento, en condiciones simuladas de combustión (50 h a 1230 °C, 6 atm de presión y velocidad de vapor de agua de 2000 cm/s), los recubrimiento cristalinos de mullita presentaban pérdida de sílice por volatilización, y mostraban en la superficie del recubrimiento una capa porosa de alúmina de ~8 µm de espesor como se observa en la Fig. 1. 24, que se delaminaba fácilmente.

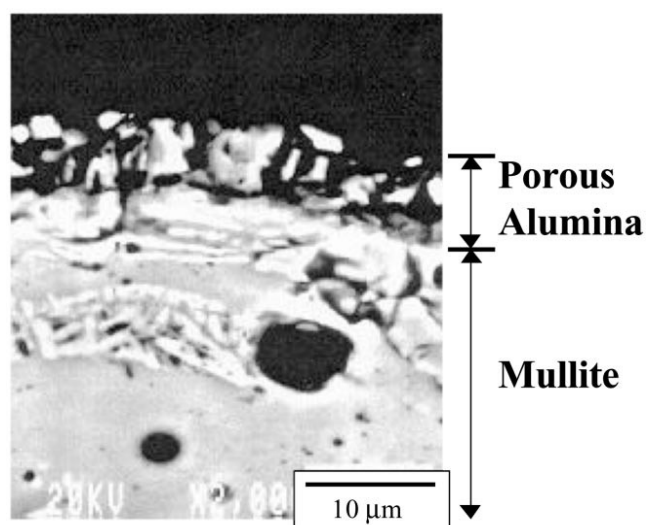


Fig. 1. 24 – Capa de mullita de 2ª Gen. tras el envejecimiento (50 h a 1230 °C, 6 atm y velocidad de vapor de agua de 2000 cm/s) [40].

La actividad química de la sílice en la mullita es alta y genera su volatilización aunque dicha volatilización sea menor a la que experimenta la sílice que recubre el SiC [48]. Sin embargo, este efecto implica la necesidad de un recubrimiento con menor actividad de sílice en presencia de vapor de agua [34, 43]. Dado que el material de YSZ era un recubrimiento normal en las TBC, esta era una opción evidente a intentar para evitar o al menos retrasar la corrosión en atmósferas de vapor de agua.

1.4.2. Sistemas complejos (múltiples capas/funcionalidad de cada capa)

1ª Generación de recubrimientos EBC resistentes al vapor de agua

El primer tipo de EBC resistente al vapor de agua se desarrolló añadiendo una capa superior de YSZ ($\text{ZrO}_2 - 8\%$ en peso de Y_2O_3) [48] sobre la mullita cristalina [49]. Se esperaba que la capa de mullita cristalina en este sistema bicapa (mullita/YSZ) funcionara de forma análoga a la capa de anclaje en el TBC convencional, en el sentido que proporcionaba la unión entre la capa superior y el sustrato, además de ofrecer protección al sustrato frente a la oxidación [48].

Medidas de volatilización [40, 47] realizadas de forma comparativa en sustrato de SiC y otros recubiertos con una capa de mullita cristalina y con un recubrimiento bicapa (mullita/YSZ) muestran la efectividad de esta última, como se ve en la Fig. 1. 25. Los tres sistemas se sometieron a las mismas condiciones: un flujo de 90% H_2O -10% O_2 a velocidad de 2000 cm/s, presión 6 atm y temperatura de 1230 °C. La estructura bicapa demostró ser la más estable en las condiciones estudiadas, también presentó buena adhesión, no obstante la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre la YSZ y la mullita produjeron grietas verticales extensas que tras exposiciones más largas o bajo ciclos térmicos, provocaron la delaminación y el fallo prematuro de la estructura EBC [25].

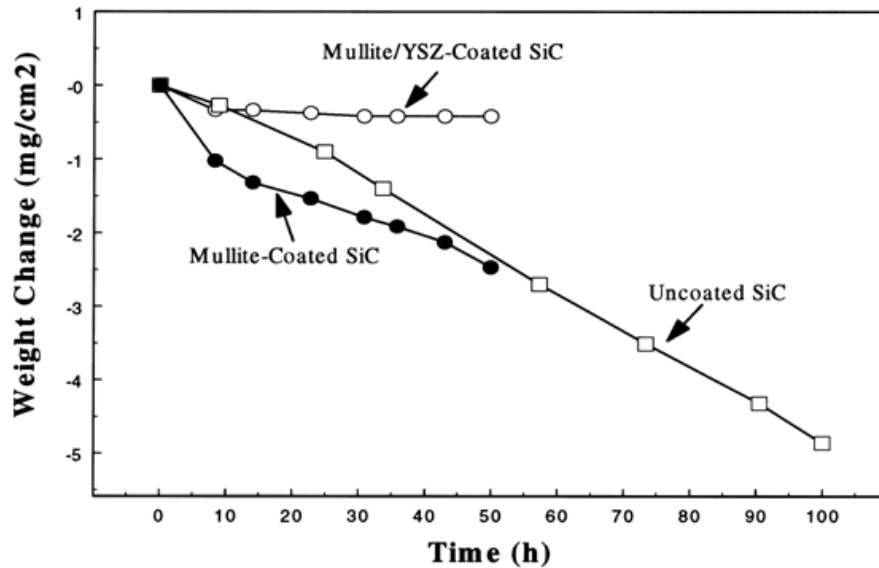


Fig. 1. 25 - Representación gráfica del cambio de peso específico frente al tiempo de envejecimiento de un sustrato de SiC sin recubrimiento, de SiC recubierto con mullita y SiC con una bicapa de mullita y YSZ, extraído de la ref. [40].

En la Fig. 1. 26 se muestran dos micrografías de la microestructura del este sistema bicapa, observándose la formación de una capa fina de sílice oxidada en la intercara con el sustrato, y también se detecta la formación de porosidad en esta zona de oxidación. Por tanto, la siguiente mejora que se intentó consistió en buscar una capa superior que ofreciera mayor ajuste entre los coeficientes de expansión térmicos de este sistema, que corresponde con la 2ª gen de recubrimientos resistentes al vapor de agua.

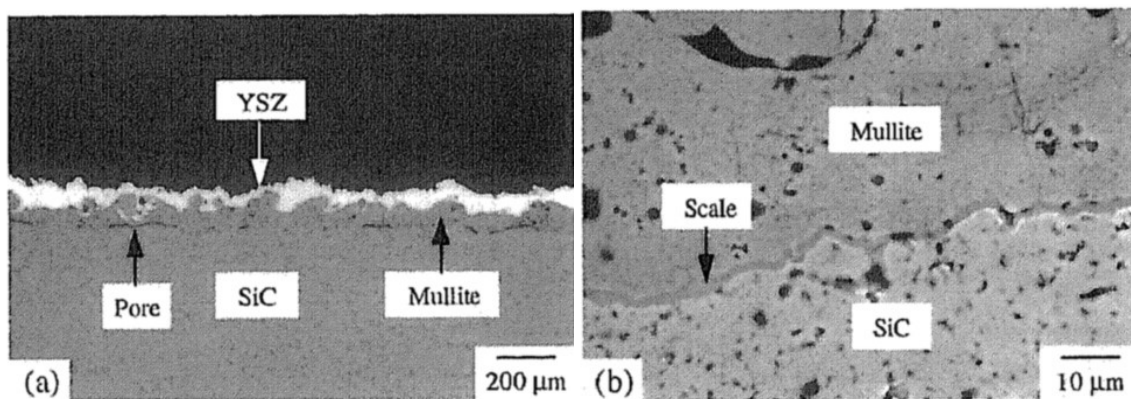


Fig. 1. 26 - Recubrimiento de 1ª gen. resistente al vapor de agua tras 500 ciclos de 2h a 1300 °C [47].

2ª Generación de recubrimientos EBC resistentes al vapor de agua

En estas EBC se substituyó la capa superior de YSZ por un aluminosilicato de bario y estroncio, BSAS ($(1-x)\text{BaO}-x\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$), que al igual que la YSZ también presenta baja actividad química frente a las atmósferas con vapor de agua. Este estudio formó parte de un programa de investigación conjunta entre la NASA, General Electric y Pratt & Whitney para el desarrollo *High Speed Research-Enabling Propulsion Materials* (HSR-EPM) [26, 40]. Este material se eligió, además, porque poseía un CTE cercano al de la mullita y bajo módulo elástico por lo que exhibía excelente resistencia al agrietamiento [50].

El sistema EBC era un conjunto de tres capas: una capa superior de BSAS, una capa intermedia de material compuesto de mullita + BSAS, una capa de anclaje de silicio metálico [26]. La capa intermedia compuesta por mullita + BSAS daba una buena respuesta frente a la tracción comparado con la capa de mullita [50]. Esta mejora también se relacionó con la presencia de la capa de anclaje de silicio metálico, ya que proporcionaba una adhesión significativa entre la capa intermedia y el sustrato.

Tras los ensayos de envejecimiento de 500 h a 1300 °C en un ambiente rico en vapor de agua (90% H_2O /10% O_2) se verificó la formación de una capa fina de sílice en la intercara entre el silicio metálico y el sustrato, y se detectaron también zonas porosas en esta intercara, de forma similar a lo observado en los primeros recubrimientos (Fig. 1. 27).

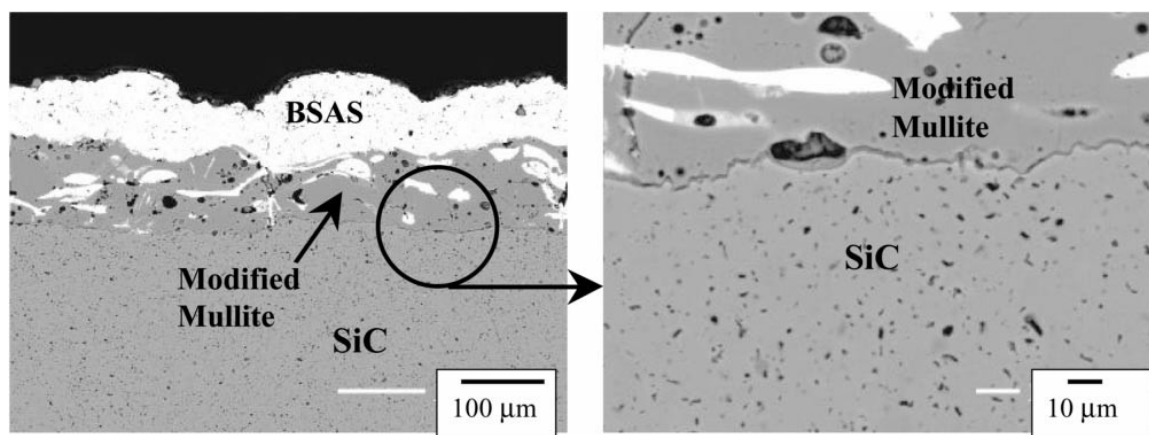


Fig. 1. 27 - Una de las estructuras de la 2ª Generación de recubrimientos resistentes al vapor de agua: a) vista de la sección transversal, esquema general del sistema multicapas y b) detalle de una concavidad porosa [40].

Otros grupos se han centrado en la sustitución de la capa superior de BSAS por mono-silicatos de tierras raras (RE_2SiO_5 ; RE = elemento de tierras raras), que presentan coeficientes de expansión térmica próximos al del sustrato de SiC [25]. Estos sistemas presentan también baja volatilidad en atmósferas de vapor de H_2O y mejor compatibilidad química en condiciones de combustión con la mullita que los BSAS. El Yb_2SiO_5 ha tenido una especial relevancia sobre los otros sistemas, aunque seguían existiendo problemas de resistencia mecánica y agrietamiento durante su uso en atmósferas de combustión ricas en vapor de agua.

También se ha propuesto el empleo de disilicatos de tierras raras como el $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ o mezclas de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con mullita [51]. La principal preocupación en el empleo de estos materiales sigue siendo el desarrollo de grietas unido al aumento sustancial del precio de las materias primas debido a la presencia de elementos de tierras raras en su composición.

Otro estudio reporta la adición de una capa de baja conductividad térmica como YSZ sobre el BSAS [29]. Este sistema llamado barrera térmica ambiental (TEBC) está constituido por cinco capas, siendo necesaria una capa de transición entre YSZ y BSAS para ajustar gradualmente el CTE entre los distintos materiales. Los sistemas multicapa EBC de 2ª Gen. y esta TEBCs de 3ª Gen han sido probados en laboratorio por la empresa General Electric (GE) [29], y está previsto que pasen al nivel siguiente de ensayo en motores de aviones.

1.4.3. Comportamiento en condiciones de trabajo.

Como se deduce de forma indirecta de lo hasta ahora expuesto, la validación o no de una arquitectura EBC se realiza después de someterla a una serie de ensayos de envejecimiento. Los requisitos específicos para el rendimiento de recubrimiento en cámaras de combustión y alabes, se resumen en la Tabla 1. 2. La combinación de alta temperatura de la superficie, el contenido de humedad y altas velocidades de gas (Mach) generan condiciones muy duras de recesión en los componentes.

Tabla 1. 2 - Requisitos específicos para el rendimiento de recubrimiento en cámaras de combustión y alabes, extraído de la ref. [29].

<i>Engine Conditions</i>	<i>Combustor liners</i>	<i>Blades and Vanes</i>
Surface Temperature	up to 1482°C (2700°F)	up to 1704°C (3100°F)
Temperature gradient	up to 315°C (600°F)	up to 537°C (1100°F)
Mach	up to 0.3	up to 1.25
Pressure	up to 30 atm	10 atm
Water vapor content	about 10%	about 10%
Others	Corrosion - sea salt - other	•Corrosion •CMAS •Particle erosion •Foreign object damage

La Tabla 1. 3 resume los ensayos de laboratorio empleados en las distintas etapas del desarrollo de un recubrimiento, desde los ensayos en hornos, en atmosferas secas y húmedas, hasta los ensayos a grandes velocidad de flujo de gases utilizando las condiciones próximas a las reales del motor. Los diferentes tipos de ensayo ponen a prueba las diferentes características que se le piden al sistema, paulatinamente más restrictivas conforme se evoluciona en su desarrollo. Desafortunadamente, ninguna de las pruebas existentes simula todas las condiciones requeridas. Por lo tanto, es necesario realizar una combinación de pruebas de laboratorio para evaluar el rendimiento de los recubrimientos.

Tabla 1. 3 - Comparación de las condiciones en laboratorio con las condiciones del motor [29].

Comparison of EBC Lab Tests with Engine Conditions						
Test Variable:	Engine	Cyclic Furnace		Gradient Rig		High gas velocity
		air	90% steam			
		<u>FCT</u>	<u>HSCF</u>	<u>Laser</u> (NASA)	<u>Jet</u>	<u>Burner Rig</u>
EBC interface adhesion	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Water attack on interface	✓	No	✓	No	No	No
High gas velocity	✓	No	No	No	✓?	✓
EBC thermal gradient/surf T	✓	No	No	✓	✓	No
High heat/cool rate	✓	No	No	No	✓	✓
Chemical effects (CMAS, salt)	✓	No	No	No	No	✓

A continuación se presenta como ejemplo un resumen de las condiciones de ensayos utilizadas en los distintos prototipos.

Los primeros ensayos realizados sobre el recubrimiento de mullita cristalina fueron a 1000 °C con 2 ciclos de 24 h y 10 ciclos de 20 h a 1400 °C, en aire.[46] Más tarde se alargaron los tiempos de ensayos y se expusieron al vapor de agua, con una mezcla pobre en agua (50% H₂O/50% O₂) [47]. Posteriormente, se emplearon condiciones ligeramente más agresivas de vapor de agua [26] como los ciclos de 1 o 2 h (alta frecuencia) o de 20 h (baja frecuencia) a las temperaturas de 1300 °C y 1500 °C, con enfriamiento rápido a la temperatura ambiente durante 20 min. Las muestras alcanzaban la temperatura máxima en 2 minutos (700 °C/ min), y se enfriaban a temperatura ambiente en 5 minutos (300 °C/min). Además se aumentó el contenido de vapor de agua a una relación 90% H₂O-10% O₂ con un flujo de 2.2 cm/s a 1 atm, utilizando hornos automatizados para los ciclos térmicos [26].

A continuación se presenta el resultado de un ensayo en un banco de pruebas con un quemador sobre una estructura EBC de 2ª Gen. resistente frente al vapor de agua (Si/mullita+BSAS/BSAS) sobre un componente de SiC/SiC (compuesto reforzado con fibras) realizados por la compañía Solar Turbines [52]. La operación se realizó durante 14000 h en funcionamiento, sin que se produjeran fallos, a una temperatura máxima de 1250 °C. En la Fig. 1. 28 se muestran diferentes zonas de la camisa de la cámara de combustión tras la prueba.

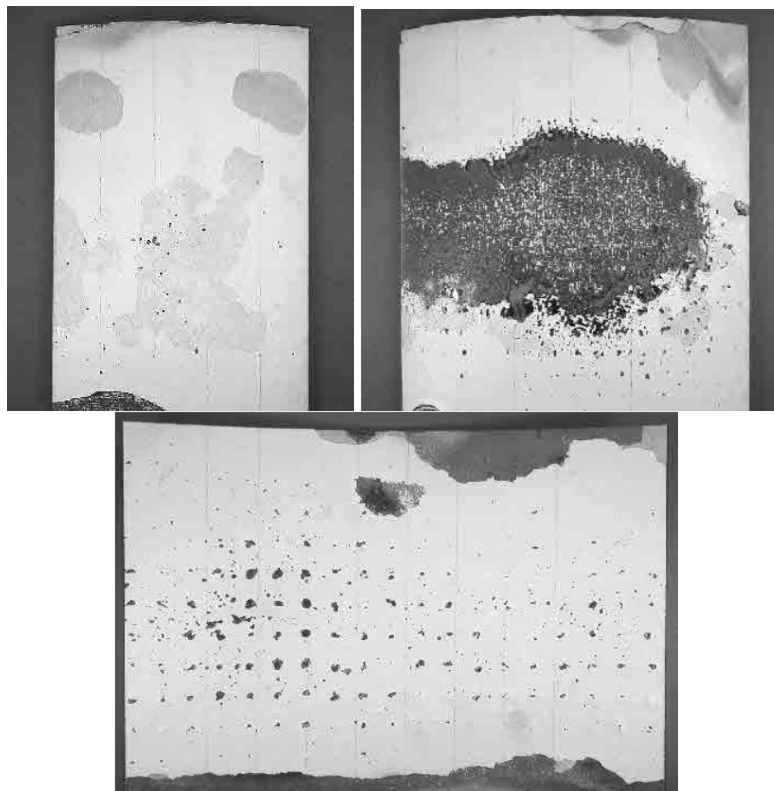


Fig. 1. 28 – Imagen de varias zonas del recubrimiento de la camisa de la cámara de combustión tras 14000 h en funcionamiento: a) el EBC parece estar intacto o sólo ligeramente dañado. b) zona de contacto del combustible del inyector, el EBC está severamente dañado y c) otra zona con un patrón de picaduras [52].

Por otro lado, los componentes de motores, como las camisas de la cámara de combustión, alabes, piezas de transmisión y otros componentes metálicos están sujetos a procesos de erosión y corrosión debido al ataque de sales de azufre, sodio y vanadio, procedentes de los combustibles, haluros presentes en el agua marina, minerales ricos en silicatos provenientes de polvo, cenizas volcánicas y arena. Estos contaminantes entran por el aire de admisión y se depositan en la superficie del recubrimiento y cuando la temperatura excede los 1200 °C se produce una fase vítrea de un silicato de aluminio de calcio y magnesio (CMAS, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) fundiendo parcialmente el recubrimiento [53].

Wu [54] verificó recientemente que recubrimientos de YSZ proyectados por plasma con posterior depósito CMAS y sometidos a altas temperaturas mostraron una rápida penetración de los componentes químicos Si y Ca en el recubrimiento a 1250 °C, promoviendo la sinterización acelerada del mismo. En la intercara CMAS/YSZ, la YSZ

se disolvió parcialmente en la CMAS, induciendo la transformación de la fase tetragonal a fase monoclinica. Además, la porosidad del recubrimiento se redujo de $\sim 25\%$ a 5% . Como resultado, la difusividad térmica a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aumentó de $0.3\text{ mm}^2/\text{s}$ hasta $0.7\text{ mm}^2/\text{s}$, lo que sugiere una degradación significativa de la barrera térmica.

Grant [53] demostró que los EBC basados en BSAS eran susceptibles a la degradación termoquímica por los fundidos CMAS. El mecanismo implica la disolución de BSAS en la masa fundida y su re-precipitación con modificación de la fase celsiana (Ba_2S_2) por incorporación del Ca en el BSAS, así como fases cristalinas secundarias que pueden degradar la durabilidad y la eficiencia de la EBC. El ataque se agrava aún más por la penetración preferencial a lo largo de los bordes de grano BSAS, probablemente asociados con la presencia de una segunda fase rica en Sr (estroncio). La penetración se puede extender a espesores comparables con los de EBC típicos, comprometiendo su integridad y funcionalidad. En la Fig. 1. 29 se muestran los recubrimientos de BSAS con el depósito de CMAS tras 1 y 4 h a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

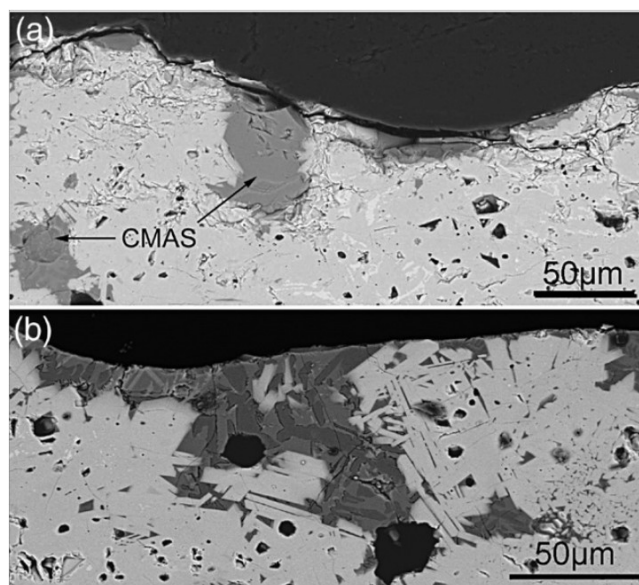


Fig. 1. 29 – Micrografías de CMAS en la BSAS después de tratamiento térmico a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para (a) 1 h, y (b) 4 h [53].

1.4.4. Técnicas de procesamiento de EBC (proyección por plasma) y características de los polvos de partida

La técnica comúnmente usada para el procesamiento de EBC es la proyección térmica por plasma atmosférico (Atmospheric Plasma Spray - APS, en la terminología inglesa). Aunque existen otras técnicas, menos utilizadas, tal como deposición química en fase de vapor (CVD) [20, 55-57].

Las técnicas de proyección térmica pueden clasificarse atendiendo al modo como generan la energía para calentar y dar velocidad a las partículas [24, 58]. Las técnicas de proyección térmica más usadas para la proyección térmica de TBC y EBC se engloban dentro de dos grupos: las que adquieren la energía térmica a partir de una reacción química entre un gas combustible y el oxígeno (proyección con llama, proyección de alta velocidad y proyección por detonación), y las técnicas que extraen la energía de una fuente de corriente eléctrica (proyección por plasma en todas sus variantes atmosféricas y proyección por arco eléctrico) [24]. En la Fig. 1. 30 se presenta un esquema de la clasificación de estos dos procesos de proyección térmica y sus variantes.

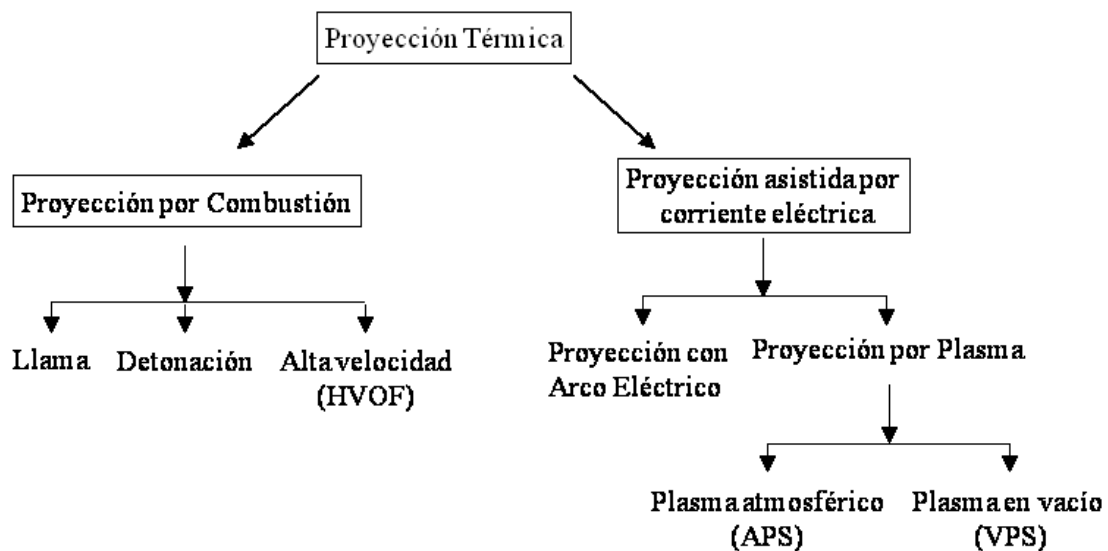


Fig. 1. 30 - Esquema de las técnicas de proyección comúnmente utilizadas [24].

En la Fig. 1. 31 se resume la evolución temporal en el desarrollo tecnológico de los métodos de proyección térmica.

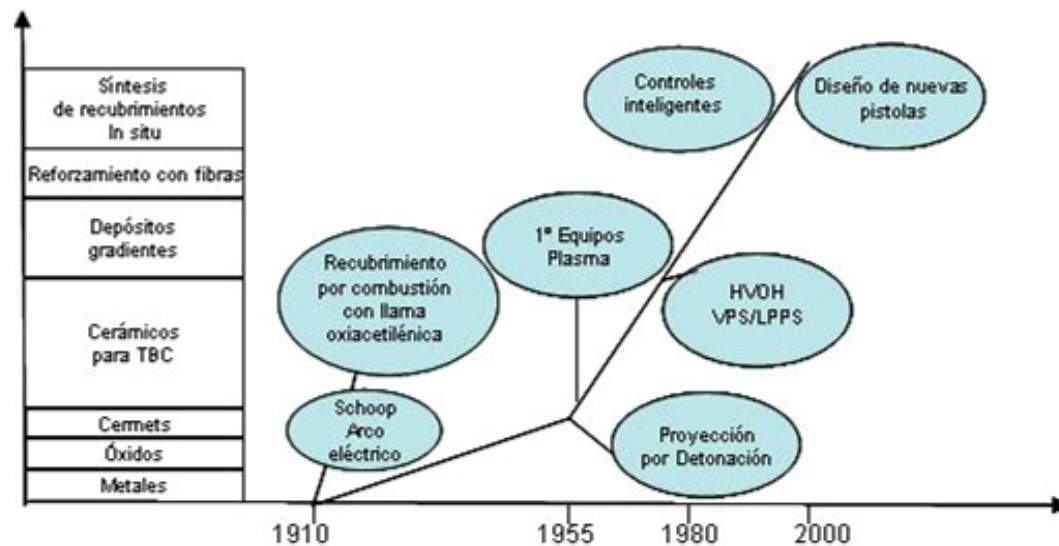


Fig. 1. 31 - Evolución de la tecnología de proyección térmica junto con el avance en sus aplicaciones [59].

La temperatura de los gases y la velocidad que alcanzan las partículas es diferente para cada una de estas técnicas. En la Fig. 1. 32 se muestra la relación entre la velocidad y la temperatura de partícula para las principales técnicas de proyección.

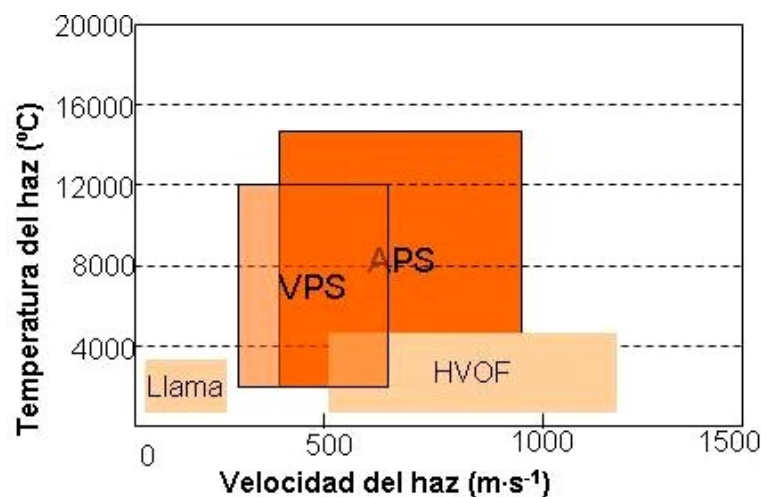


Fig. 1. 32 - Gráfico con las temperaturas y las velocidades del haz para las distintas técnicas de proyección térmica [60].

En el proceso de proyección térmica la microestructura de los recubrimientos producidos está formada por el impacto continuo sobre el sustrato y enfriamiento extremadamente rápido de partículas fundidas con un diámetro entre 5 y 50 μm formando

láminas o *splats*, en la terminología inglesa, conjuntamente con poros interlamelares y globulares debido al contacto imperfecto entre los *splats* y partículas parcialmente fundidas. En algunos casos, también se pueden observar microgrietas dentro de los *splats* y en las fronteras de unión entre estos debido a las tensiones [61] generadas al pasar del estado líquido al sólido. La morfología de los *splats* dependerá de varios parámetros, siendo los más importantes, la velocidad, la temperatura y el tamaño de las partículas, la morfología de los polvos, así como la rugosidad superficial y la temperatura de los sustratos. Estas técnicas de proyección conducen a la orientación de los poros/defectos en planos paralelos a la superficie del sustrato lo que afecta a las propiedades finales de los recubrimientos

En la Fig. 1. 33 se muestra un ejemplo de la microestructura de un recubrimiento de ZrO_2 estabilizada con un 7% en peso de Y_2O_3 (7-YSZ) fabricado por APS (Fig. 1. 33a) y otro por EB-PVD (Fig. 1. 33b), donde se observan grandes diferencias en su morfología. Estas diferencias se traducen en recubrimientos con diferentes propiedades y prestaciones. Por ejemplo, recubrimientos de YSZ obtenidos por APS muestran una reducción en la conductividad térmica, en la dirección perpendicular a la interfaz recubrimiento/sustrato, del 50 % respecto a la del material denso (desde $2.2\text{-}2.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hasta $0.8\text{-}1.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [33].

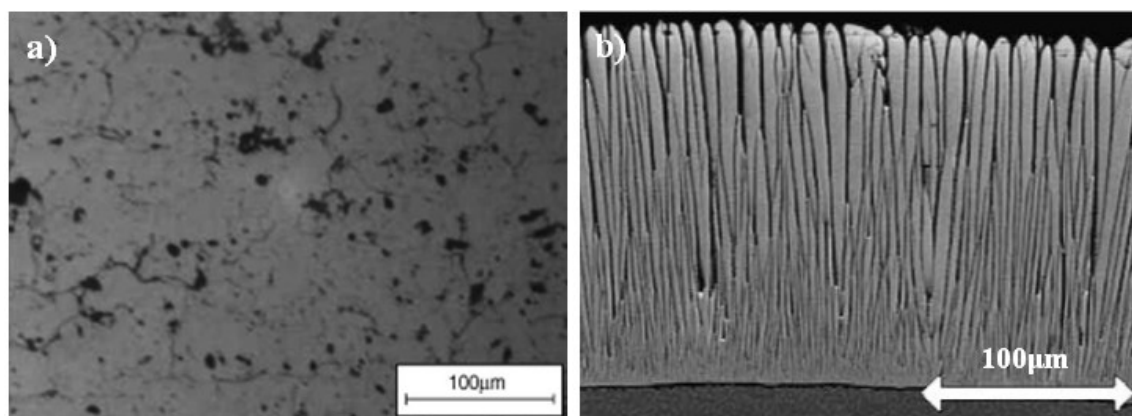


Fig. 1. 33 - Micrografías (MEB) de la sección transversal de un TBC de YSZ obtenido por: a) APS y b) EB-PVD.

Con la técnica APS se pueden obtener diferentes microestructuras modificando, por ejemplo, las características del polvo original. En la Fig. 1. 34 se muestran las distintas microestructuras de recubrimientos a las que dan lugar diferentes polvos de

partida en el caso de un material YSZ. Por ejemplo en el polvo de la Fig. 1. 34a se puede ver que este es hueco con una superficie densa, lo que a la hora de proyectar se refleja en un recubrimiento más denso Fig. 1. 34b. Al utilizar un polvo poroso tal como se puede observar en la Fig. 1. 34c el recubrimiento presenta un aspecto más poroso.

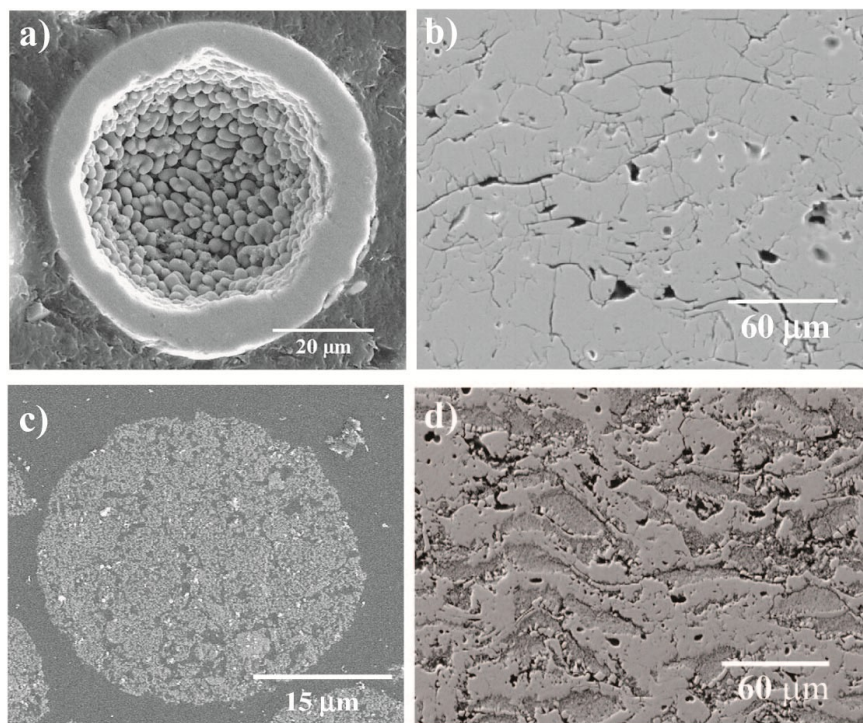


Fig. 1. 34 - Micrografías MEB: a) polvo de YSZ hueco de superficie densa (HOSP) y b) recubrimiento obtenido con polvo HOSP, c) polvo de YSZ nano-estructurado y d) recubrimiento obtenido con el polvo nano-estructurado, extraído de las refs. [62-63].

Las ventajas e inconvenientes en las técnicas de proyección térmica (llama y plasma) se pueden identificar como:

Ventajas: Amplio rango de materiales que pueden ser proyectados: metales, aleaciones, carburos, materiales cerámicos oxídicos y no-oxídicos, plásticos, cermets y polímeros. Bajos costes de procesamiento y velocidades de deposición rápidas de 1 hasta 45 kg·h⁻¹, aunque comúnmente se trabaja en el intervalo de 2-7 kg·h⁻¹. Amplio rango de espesores, generalmente entre 50 µm y 6,5 mm. Multiplicidad de aplicaciones: recubrimientos de WC/Co resistentes a la corrosión en anillos de sellado de motores de turbinas; recubrimientos basados en ZrO₂ en componentes de turbinas y motores; de

Al_2O_3 y Cr_2O_3 resistentes a la corrosión para rodillos para imprenta; aleaciones de Mo en pistones de motores diesel; recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatita, etc.

Inconvenientes: Baja cohesión. La fuerza de cohesión que se consigue con la proyección térmica es relativamente baja (41 - 65 MPa), comparada con otros procesos de formación de capas. Porosidad. Generalmente, los recubrimientos presentan poros, son por tanto permeables a líquidos y gases, pudiendo alcanzar la intercara con el sustrato, lo que favorece los procesos de corrosión.

El plasma, denominado el cuarto estado de la materia, consiste en una mezcla de átomos neutros, iones positivos y electrones libres. El plasma se produce mediante la transferencia energética a un gas hasta que el nivel de energía es suficiente como para ionizarlo, permitiendo a los electrones e iones actuar independientemente los unos de los otros. El estado plasma se alcanza cuando, bajo la acción de un campo eléctrico, las corrientes pueden sostenerse por el movimiento de los electrones libres a través del gas ionizado. Cuando el aporte de energía cesa, los electrones e iones se recombinan desprendiendo energía en forma de calor y radiación. Las fuentes de energía que se utilizan en los dispositivos de proyección por plasma son de corriente continua (DC), arco eléctrico o radio frecuencias (RF, plasma inductivamente acoplado). La proyección por plasma generado por corriente continua (DC) es la técnica más flexible de las distintas técnicas de proyección térmica debido a que se puede realizar a presión atmosférica, puede utilizar una variedad de gases inertes, las velocidades de los gases son elevadas y se alcanzan temperaturas extremadamente altas [36]. Los gases utilizados son, generalmente, el argón, nitrógeno como agentes formadores de plasma o una mezcla de estos con hidrógeno y/o helio para mejorar características del plasma formado, como son la transferencia de energía o la fuerza de arrastre. Las pistolas comerciales de plasma operan en un rango de potencia de 20 a 200 kW, Las temperaturas alcanzadas en este proceso son de 6000 a 15000 °C, significativamente por encima del punto de fusión de cualquier material conocido. Las partículas del material proyectado pueden llegar a alcanzar una velocidad de 800 m/s [56].

Existen distintos factores que afectan a la proyección y formación del recubrimiento. Entre estos se encuentran el tipo de inyector del polvo, la forma en que se inyecta (radial o axial), boquilla de salida del plasma, distancia pistola-sustrato, velocidad

de desplazamiento horizontal de la pistola, etc. En la Fig. 1. 35 se muestra un esquema de la pistola y el proceso de proyección por plasma.

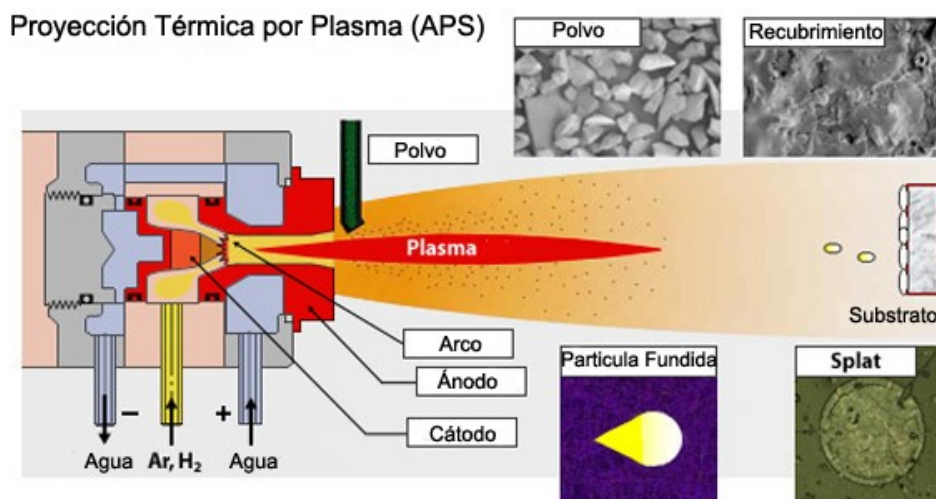


Fig. 1. 35 - Esquema de pistola y proceso de proyección por plasma [64].

Características de los materiales de aporte para proyección térmica

En apartados anteriores se ha mostrado cómo el uso de distinto tipo de material de aporte (polvo) conducía a microestructuras del recubrimiento diferentes. Los materiales en forma de polvo deben presentar unas determinadas características para poder ser utilizados como material de aporte en las técnicas de proyección térmica. Éstas están relacionadas, fundamentalmente, con su morfología y distribución de tamaños [56]. Estas características afectan a las propiedades finales del recubrimiento y, por lo tanto, a su aplicación futura [56].

Morfología

Para este tipo de técnicas de proyección es fundamental utilizar partículas con formas esféricas o equiaxiales, ya que favorece el flujo de estas en los conductos de los equipos de proyección [65].

En la Fig. 1. 36 se muestra un ejemplo de la amplia variedad de morfologías que pueden utilizarse para proyección térmica. La morfología de los polvos difiere según el método empleado para su obtención, afectando a la fluidez, densidad, proyectabilidad de los polvos, así como a la aparición de porosidad y partículas infundidas en el recubrimiento. Los polvos pueden fabricarse a partir de materiales precursores mediante fusión o sinterización, y posterior reducción de tamaño por trituración y molienda. Este tipo de polvos (Fig. 1. 36a) muestra una morfología irregular con ángulos agudos. Otro tipo de procesos usados en la fabricación de polvos son la fabricación de esferas huecas densificadas por plasma (Fig. 1. 36b), el método sol-gel unido al secado por atomización de los precipitados, que da lugar a polvos formados por la aglomeración de partículas nanométricas [66] (Fig. 1. 36c) y el método de secado por atomización y posterior sinterización (Fig. 1. 36d) [61].

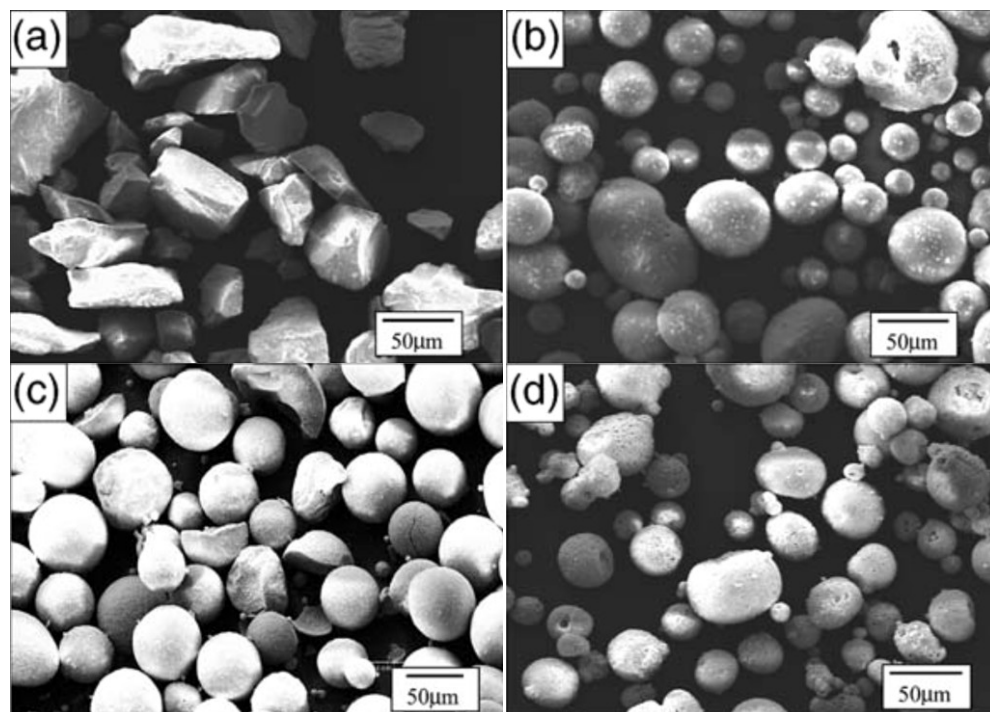


Fig. 1. 36 - Micrografías MEB de diferentes polvos de PSZ para proyección térmica. a) fusión y trituración, b) esferas huecas densificadas por plasma, c) sol-gel y d) sinterización [61].

Tamaño de partícula

Para cada tipo de material y cada técnica de proyección térmica existe una distribución de tamaño de partícula óptima. Los diámetros de partícula del polvo están generalmente entre 5-200 μm [56, 60]. Un tamaño superior al adecuado puede hacer que las partículas no lleguen a fundirse y puedan separarse de la llama o rebotar contra el sustrato sin adherirse a él. Por el contrario, un tamaño inferior al adecuado puede producir la vaporización de las partículas dentro del plasma. Idealmente, los polvos deben tener una distribución de tamaños que los permita fluir libremente. Una distribución de tamaños de partículas exageradamente finas puede dar lugar a la obstrucción en la boquilla de proyección en la etapa de alimentación. Para el caso de la técnica de APS es preferible el empleo de partículas esféricas y el tamaño de partícula recomendado debe encontrarse con en el rango de tamaños entre 10 y 120 μm [56].

Los polvos aglomerados por atomización deben poseer una cohesión suficiente para soportar las presiones y turbulencias que se dan en el haz la proyección sin que se desintegren manteniendo la distribución de tamaño adecuado. Si los aglomerados son finos y porosos (fuerza cohesiva baja) no exhiben suficiente inercia para pasar por los conductos o, como se dijo anteriormente, se evaporan por sobrecalentamiento antes de llegar al sustrato, disminuyendo la eficiencia de deposición [67].

Un caso especial son los polvos nanométricos que se comercializan en forma de aglomerados de $\sim 30 \mu\text{m}$, como los mostrados en la Fig. 1. 37. El hecho que los aglomerados de este polvo estén compuesto por granos de tamaño nanométrico, comprendidos entre 1-250 nm, hace que mejore las propiedades del material, donde se ha comprobado como los recubrimientos obtenidos a partir de estos polvos cerámicos nano-estructurados presentan una resistencia a la propagación de grietas superior a los convencionales [68].

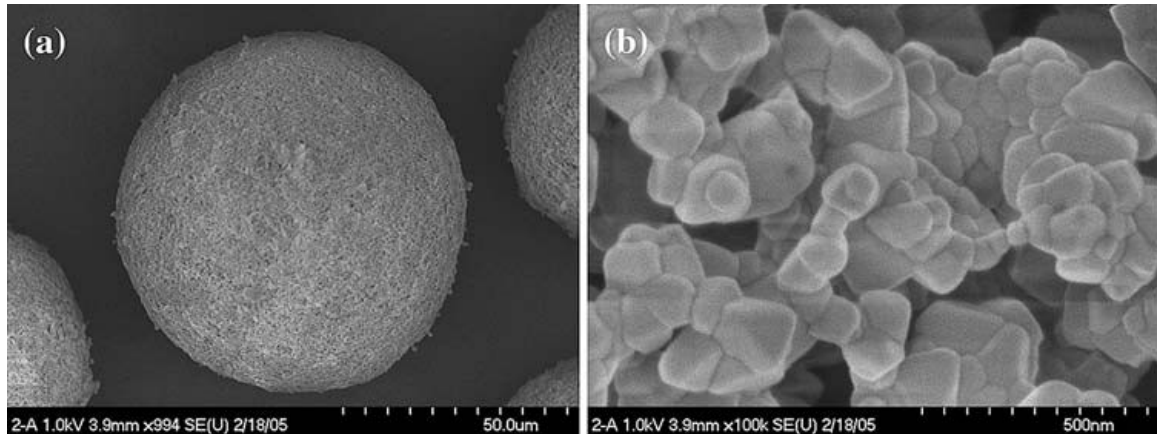


Fig. 1. 37 - Micrografías MEB de polvos YSZ (Nanox S4007, (Inframat Corporation, EEUU): a) polvo aglomerado por atomización y b) detalle a mayores aumentos mostrando las partículas nanométricas que los componen (30-130 nm) [63].

1.5. Perspectivas para el futuro de los sistemas EBC

En los últimos años se ha producido una evolución importante en la investigación de EBC para la aplicación en componentes cerámicos avanzados de SiC y Si₃N₄. De todo lo expuesto en el capítulo se puede concluir que se trabaja en diferentes sistemas multicapa que resistan las condiciones extremas de funcionamiento de una turbina y alarguen su vida útil. Aunque se ha progresado bastante, todavía se necesita profundizar en estos sistemas para aumentar la temperatura límite de los sistemas y controlar los efectos de la corrosión. Probablemente la aplicación más inmediata que pueden tener dichos sistemas sería en el campo de las microturbinas para generación de energía y en el desarrollo de sistemas híbridos para vehículos.

En este marco se plantea el estudio realizado en esta tesis doctoral, en el que se proponen sistemas multicapa de mullita/ZrO₂ no investigados hasta ahora, a pesar de ser dos de los materiales base en el desarrollo de las EBC. Se ha querido estudiar la influencia de la variación composicional de las capas, así como de su rigidez, en la integridad del sistema, ahondando en el estudio desde el punto de vista composicional así como de fases cristalinas en función de condiciones de envejecimiento agresivas.

Bibliografía

1. Díez, P.F., *Turbinas de gas: Asignatura, termodinámica y motores térmicos*, ed. U.d.C.E.U.d.I.T. Industrial. 1987: Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad de Cantabria, Sección de Publicaciones.
2. Fernández, I.P. and M.A. Hidalgo, *Fundamentos de Máquinas Térmicas*. 2007: Universidad de Oviedo.
3. Lefebvre, A.H. and D.R. Ballal, *Gas Turbine Combustion : Alternative Fuels and Emissions*, ed. r. ed. 2010.
4. Severns, W.H., *La Produccion de Energia Mediante Vapor, Aire O Gas*. 1961: Reverté.
5. Matas, R.A., *Bielas y álabes 1826-1914*. 2008: Oficina Española de Patentes y Marcas.
6. <http://www.turbinasdegas.com/index.php/rendimiento-de-turbinas>.
7. Morán, M.J., H.N. Shapiro, and J.A. Turégano, *Fundamentos de termodinámica técnica*. 2004: Reverté.
8. Merino, F.A., *Manual de Termodinámica*. 2006: Visionet.
9. <http://www.cicloscombinados.com/18tiposturbinasgas.html>.
10. <http://www.turbinasdegas.com/index.php/tipos-de-turbinas-de-gas>.
11. http://www.f-16.net/f-16_forum_viewtopic-t-9062-start-15.html.
12. <http://www.renovetec.com/articulosturbinasgas.html>.
13. Boyce, M.P., *Gas Turbine Engineering Handbook*. 2011: Elsevier Science.
14. <http://termotech.wordpress.com/>.
15. Bohn, D., *Micro Gas Turbine and Fuel Cell – A Hybrid Energy Conversion System with High Potential*, in *Educational Notes*. 2005: Neuilly-sur-Seine, France. p. 13-1 - 13-46.
16. Costamagna, P., L. Magistri, and A.F. Massardo, *Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine*. *Journal of Power Sources*, 2001. **96**(2): p. 352-368.
17. Clarke, D.R. and C.G. Levi, *MATERIALS DESIGN FOR THE NEXT GENERATION THERMAL BARRIER COATINGS*. 2003. p. 383-417.

18. Miller, R.A., *Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions*. Journal of Thermal Spray Technology, 1997. **6**(1): p. 35-42.
19. Cao, X.Q., R. Vassen, and D. Stoever, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(1): p. 1-10.
20. Padture, N.P., M. Gell, and E.H. Jordan, *Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications*. Science, 2002. **296**(5566): p. 280-284.
21. Stecura, S., *EFFECTS OF YTTRIUM, ALUMINUM AND CHROMIUM CONCENTRATIONS IN BOND COATINGS ON THE PERFORMANCE OF ZIRCONIA-YTTRIA THERMAL BARRIERS*. Thin Solid Films, 1980. **73**(2): p. 481-489.
22. Ramaswamy, P., et al., *Thermomechanical fatigue characterization of zirconia (8%Y₂O₃-ZrO₂) and mullite thermal barrier coatings on diesel engine components: Effect of coatings on engine performance*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2000. **214**(5): p. 729-742.
23. Gurrappa, I. and A. Sambasiva Rao, *Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 3016-3029.
24. Cano, C., *Recubrimientos cerámicos con aplicación en barreras térmicas y ambientales*, in *Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)*. 2008, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
25. Lee, K.N., D.S. Fox, and N.P. Bansal, *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(10 SPEC. ISS.): p. 1705-1715.
26. Lee, K.N., et al., *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1299-1306.
27. Naslain, R., *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(2): p. 155-170.
28. Jacobson, N.S., et al., *Corrosion Issues for Ceramics in Gas Turbines*. NASA - NONMETALLIC MATERIALS, 2000.

29. Spitsberg, I. and J. Steibel, *Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004. **1**(4): p. 291-301.
30. Opila, E.J. and R.E. Hann Jr, *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(1): p. 197-205.
31. Robinson, R.C. and J.L. Smialek, *SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: I. Experimental results and empirical model*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1817-1825.
32. Smialek, J.L., et al., *SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions*. Advanced Composite Materials: The Official Journal of the Japan Society of Composite Materials, 1999. **8**(1): p. 33-45.
33. Eaton, H.E. and G.D. Linsey, *Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2741-2747.
34. Lee, K.N., N.S. Jacobson, and R.A. Miller, *Refractory oxide coatings on SiC ceramics*. MRS Bulletin, 1994. **19**(10): p. 35-38.
35. More, K.L., et al., *Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(1): p. 211-213.
36. Opila, E.J. and N.S. Jacobson, *SiO(g) formation from SiC in mixed oxidizing-reducing gases*. Oxidation of Metals, 1995. **44**(5-6): p. 527-544.
37. Latzel, S., R. Vassen, and D. Stover, *New environmental barrier coating system on carbon-fiber reinforced silicon carbide composites*. Journal of Thermal Spray Technology, 2005. **14**(2): p. 268-272.
38. Basu, S.N., et al., *Functionally graded chemical vapor deposited mullite environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 437-445.
39. Kulkarni, T., et al., *Compositionally graded mullite-based chemical vapor deposited coatings*. Journal of Materials Research, 2009. **24**(2): p. 470-474.
40. Lee, K.N., *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**: p. 1-7.

41. Federer, J.I., *Alumina base coatings for protection of SiC ceramics*. Journal of Materials Engineering, 1990. **12**(2): p. 141-149.
42. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(3): p. 705-710.
43. Lee, K.N. and R.A. Miller, *Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200°-1400°C*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(3): p. 620-626.
44. Auger, M.L. and V.K. Sarin, *The development of CVD mullite coatings for high temperature corrosive applications*. Surface and Coatings Technology, 1997. **94-95**(0): p. 46-52.
45. Ramaswamy, P., et al., *Thermal Shock Characteristics of Plasma Sprayed Mullite Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 1998. **7**(4): p. 497-504.
46. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics*. 1993, THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE NATIONAL AERONAUTICS: USA.
47. Lee, K.N. and R.A. Miller, *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86-87**(PART 1): p. 142-148.
48. Lee, K.N., *Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000. **122**(4): p. 632-636.
49. More, K.L., et al. *Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures*. in *American Society of Mechanical Engineers, International Gas Turbine Institute, Turbo Expo (Publication) IGTI*. 2002. Amsterdam.
50. Lee, K.N., J.I. Eldridge, and R.C. Robinson, *Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(12): p. 3483-3488.
51. Ueno, S., D.D. Jayaseelan, and T. Ohji, *Development of oxide-based EBC for silicon nitride*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004. **1**(4): p. 362-373.

52. More, K.L., et al. *Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures*. 2002. Amsterdam.
53. Grant, K.M., et al., *CMAS degradation of environmental barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2007. **202**(4-7): p. 653-657.
54. Wu, J., et al., *Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(10): p. 1881-1888.
55. Belmonte, M., *Advanced ceramic materials for high temperature applications*. Advanced Engineering Materials, 2006. **8**(8): p. 693-703.
56. Davis, J.R., *Handbook of thermal spray technology*, ed. T.S.S.T. Committee. 2004: ASM International.
57. Botero, C.A., et al., *Cross-sectional nanoindentation and nanoscratch of compositionally graded mullite films*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(7): p. 1927-1931.
58. Fauchais, P., G. Montavon, and G. Bertrand, *From powders to thermally sprayed coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1-2): p. 56-80.
59. Heimann, R.B., *Plasma Spray Coating*, ed. Wiley-VCH. 2011.
60. Pawlowski, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Second Edition ed. 2008: John Wiley & Sons.
61. Wang, Z., et al., *Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings*. Acta Materialia, 2003. **51**(18): p. 5319-5334.
62. Lima, R.S., A. Kucuk, and C.C. Berndt, *Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering A, 2002. **327**(2): p. 224-232.
63. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering A, 2008. **485**(1-2): p. 182-193.
64. <http://www.tsetinc.com/ceramiccoat.htm>.
65. Viswanathan, V., et al., *Role of spray drying of nanoagglomerates in morphology evolution in nanostructured APS coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(2): p. 379-386.

66. Sánchez, E., et al., *Preparation and spray drying of Al₂O₃–TiO₂ nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(4): p. 987-992.
67. Cao, X.Q., et al., *Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(14-15): p. 2433-2439.
68. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(1): p. 40-63.

Capítulo 2: Caracterización y preparación de los materiales de partida

2.1. Materiales de partida

El material de aporte utilizado para proyección se puede clasificar en dos categorías:

- Material particulado que se utiliza según suministrado, este es el caso del Silicio metálico utilizado como capa de anclaje o del óxido de circonio (ZrO_2), estabilizado con 7% en peso de óxido de itrio (Y_2O_3) al nano estructurado (n-YSZ) utilizado como capa superior.
- Material acondicionado según se describe a continuación, este es el caso de la mullita y de las composiciones de mullita con óxido de circonio estabilizado con 7% en peso de óxido de itrio.
- El sustrato empleado en este trabajo es un carburo de silicio comercial *α -SiC Hexoloy SA*, (Saint Gobain, EEUU).

2.1.1. Características de los sustratos y de los polvos comerciales de proyección

Como ya se ha comentado en el Cap. 1, se han propuesto materiales cerámicos basados en silicio para fabricar componentes que trabajen en las zonas calientes de las turbinas de combustión de gas, debido a su resistencia térmica y baja densidad. Estos pueden operar a temperaturas superiores a las que trabajan las turbinas actuales, fabricadas con súper-aleaciones basadas en níquel, logrando elevar su eficiencia y evitando además la necesidad de refrigeración del sistema, lo que repercute en una disminución del consumo de combustible y de las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. De igual forma, la menor densidad de los componentes cerámicos disminuye la inercia mecánica de las partes móviles fabricadas con estos materiales.

Sustrato comercial de SiC

En la Tabla 2. 1 se muestran las propiedades más relevantes del SiC utilizado como sustrato que lo destacan como un excelente material estructural a altas temperaturas. Además, presenta gran resistencia a la oxidación lo que hace que aumente

su tiempo de vida útil. Este SiC se puede considerar como un material de referencia y disponible en el tamaño requerido para el propósito de esta investigación. Para componentes reales de turbinas probablemente se elegirían materiales compuestos tipo SiC/SiC_Fo bien Si₃N₄ reforzado in-situ.

Tabla 2. 1. - Propiedades físicas más relevantes del sustrato

α-SiC Hexoloy SA	
Temp. límite de uso	1650 °C
Coef. expansión térm.	$4.02 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Cond. térmica 1200°C	30 W/mK
Mod. elástico 20°C	350 GPa
Mod. rotura a 1600°C	410 MPa

Se comercializan piezas de 5x5 cm² de superficie y 3.3 mm de espesor, tal como se puede observar en la Fig. 2. 1a). En la Fig. 2. 1b) se muestra una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido (Anexo I) de la superficie de dichos sustratos.

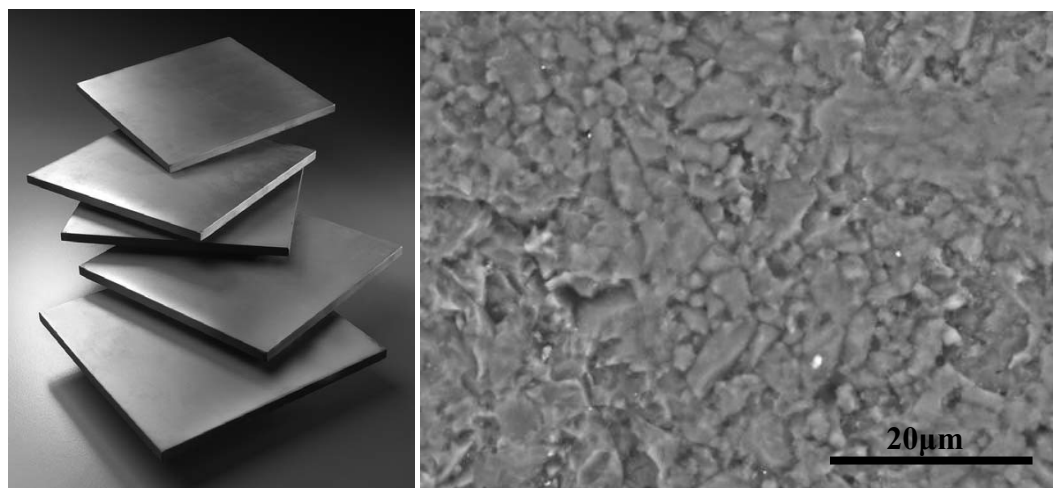


Fig. 2. 1. – a) Sustratos de SiC utilizados en este trabajo y b) vista de la superficie.

La superficie de los sustratos para proyección térmica se suele preparar creando cierta rugosidad para mejorar las condiciones de anclaje de la capa que se va a depositar. En el caso de los sustratos cerámicos no oxidicos se recurre bien a ataques térmicos para oxidar la superficie y crear rugosidad adicional, o bien a tratamientos químicos para

lixiviar las zonas oxidadas [2-3]. La rugosidad media de estos sustratos es de R_a 0.34 \pm 0.02 μm (Anexo I). Esta rugosidad es muy baja para el anclaje usual de los recubrimientos pero en las condiciones de proyección empleadas producían la modificación superficial necesaria para crear la unión con el recubrimiento.

Polvo comercial n-YSZ

Una de las propuestas para este trabajo es la aplicación de una capa superior de óxido de circonio nano estructurado estabilizado con 7 % en peso de Y_2O_3 *Nanox S4007*, (Inframat Corporation, EEUU). Este polvo está formado por partículas aglomeradas y esféricas, procesadas por la técnica de secado por atomización a partir de cristales de un tamaño de ≈ 100 nm, como se observa en las dos imágenes a diferentes aumentos de la Fig. 2. 2a) [4]. El tamaño y la forma de los aglomerados le confieren las características adecuadas para ser utilizado en los alimentadores de polvo automáticos empleados en los equipos de proyección térmica. Previamente a su uso, el polvo se tamizó por una malla de 50 μm , para desplazar el tamaño medio de aglomerado hacia valores más elevados [4]. Este desplazamiento se comprobó mediante la medida de la distribución de tamaño de partícula mediante la técnica de difracción de un haz laser provocada por partículas en suspensión (Anexo I). Estos polvos presentan una distribución de tamaño de aglomerados que va desde 10 a 130 μm , con un tamaño medio de 80 μm para el polvo sin tamizar; después de tamizar, el tamaño medio aumenta en torno al 10% como se representa en la Fig. 2. 2b.

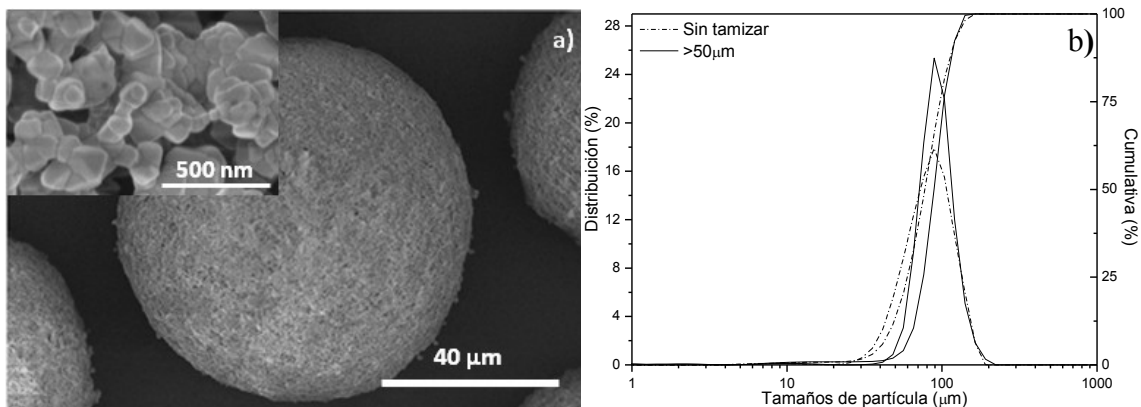


Fig. 2. 2 – a) Micrografía de MEB de los aglomerados atomizados del polvo n-YSZ, la micrografía de mayor resolución que muestra los nanocristales corresponde a la superficie de una de las partículas, y b) distribución de tamaños de los aglomerados y los porcentajes acumulados en cada caso.

Se realizó una difracción de rayos-X a este polvo en un barrido theta-2theta (Anexo I) y se verificó que presenta fase tetragonal y una cantidad mínima de monoclinica (Fig. 2. 3).

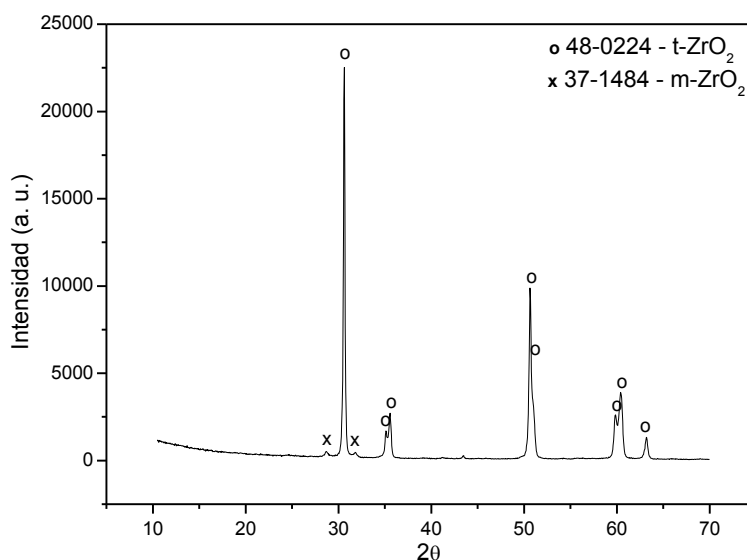


Fig. 2. 3 – Difractograma de rayos-x del polvo comercial n-YSZ.

Para saber la cantidad de fase monoclinica presente en este polvo se determinó el área integrada de los picos del rango 27-32° (2θ) y se emplearon las siguientes ecuaciones (1) y (2) [5] mediante las cuales se calculó un 3% de fase monoclinica (m).

$$(1) \quad X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)}$$

$$(2) \quad V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 1.311X_m}$$

Donde X_m es la relación de intensidad integrada para el sistema ZrO_2 tetragonal-monoclínica donde $I_m(\bar{1}11)$ y $I_m(111)$ son las intensidades de los picos 28.2° y 31.5° (2θ) de la fase monoclínica e $I_t(101)$ la intensidad del pico 30.2° (2θ) de la fase tetragonal. El V_m es la fracción de volumen de la ZrO_2 monoclínica.

Las ecuaciones utilizadas derivan de las ecuaciones de Garvie y Nicholson que determinan la linealidad entre la fracción de volumen y la relación de intensidades de los picos de monoclínica. Tal como Toroya [5] comenta esta linealidad no es estrictamente correcta. En su trabajo hace una calibración no lineal a la curva de fracción de volumen frente a relación de intensidades picos de monoclínica obteniendo el valor de 1.311 ± 0.004 para la relación de intensidades de difracción.

Polvo comercial Si-m

Para la capa de anclaje se utilizó polvo de silicio (Si) para proyección, obtenido por fusión y trituration, **Si-1168** (Cerac Inc., EEUU). Este polvo, presenta una morfología poco definida, mezcla de tamaños grandes y muy pequeños (Fig. 2. 4a), debido al proceso de trituration. La distribución de tamaños de partícula es acorde con esta morfología, mostrando una distribución multimodal (Fig. 2. 4b) con un rango amplio de tamaños, entre 0.35 y $60 \mu\text{m}$. En la distribución se localizan 4 picos, dos de ellos poco definidos, a $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$, y los dos picos restantes se definen claramente a tamaños de $10.5 \mu\text{m}$ y $35 \mu\text{m}$.

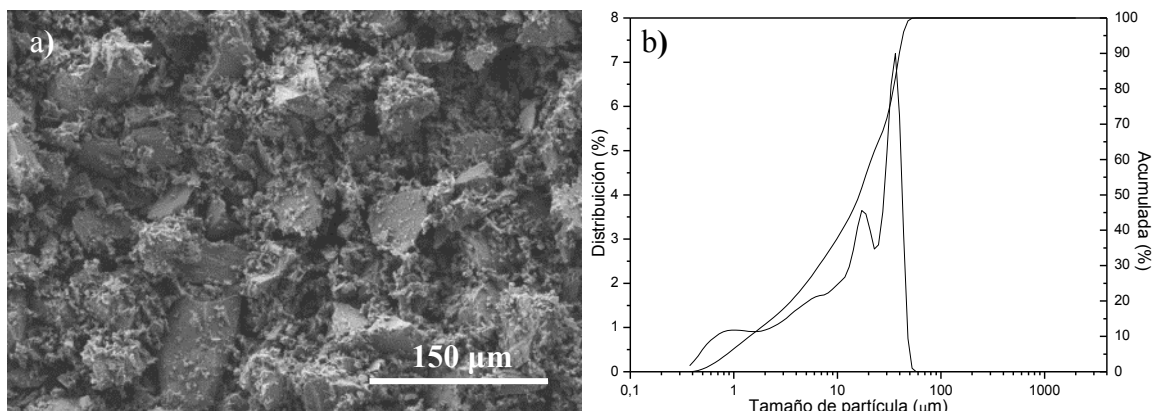


Fig. 2. 4. – a) Micrografía de MEB del polvo de Si y b) distribución de tamaño de aglomerados junto con el porcentaje acumulado.

2.1.2. Caracterización de los polvos de Mullita 3:2 y ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 (YSZ)

Polvo comercial de mullita

Los polvos de partida utilizados para obtener aglomerados de mullita fueron **Baikalox SASM**, (Baikowsky Chimie, Francia), de composición nominal $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y 99.95% de pureza. En la Tabla 2. 2 se recogen los datos químicos del polvo, según el fabricante. El polvo posee una cristalinidad del 99%, un tamaño medio de partícula de $d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$ y superficie específica (BET) de $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 2. 2. - Composición química y contenido en impurezas de los polvos de mullita.

Compuestos	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	Otros Metales
% peso	71.9	28.1	0.01	0.07	0.05	0.04	< 0.01

Polvo comercial de YSZ

El polvo de ZrO_2 utilizado se denomina **TZ-4Y**, (Tosoh, Japón), y corresponde a la composición estabilizada con 7% en peso (4% moles) de óxido de itrio (Y_2O_3). Esta

composición (conocida como YSZ en el campo de barreras térmicas) es la utilizada habitualmente en barreras térmicas procesadas mediante proyección térmica, ya que al enfriarse rápidamente a partir del fundido, se estabiliza en la fase denominada t' , estructura tetragonal enriquecida en itrio (Y) con respecto a la tetragonal típica (3 moles %). Por ello la t' es más estable frente a la transformación $t \rightarrow m$ y por tanto frente a la degradación [6-11]. En la Tabla 2. 3 se recoge el análisis químico certificado por el fabricante, en el que se muestran los componentes mayoritarios junto con el contenido de impurezas. El polvo original tiene un tamaño medio de partícula de $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ y superficie específica de $14.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 2. 3. - Composición del polvo TZ-4Y.

Compuestos	ZrO₂	Y₂O₃	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	Na₂O
% peso	92.88	7.07	0.005	0.006	0.002	0.036

En la Fig. 2. 5a), se expone una micrografía representativa de los polvos de mullita, y se verifica que están formados por aglomerados porosos con un tamaño de $\approx 150 \mu\text{m}$, probablemente por la acción higroscópica y electrostática. En la imagen insertada de mayor magnificación se observan con mayor detalle los cristales que forman los aglomerados, con un tamaño $\approx 1.5 \mu\text{m}$, y que estarían en consonancia con los datos el fabricante en la hoja técnica del producto.

La morfología esférica y el tamaño $\approx 60 \mu\text{m}$ (Fig. 2. 5b) de los polvos de YSZ hace suponer que fueron procesados mediante secado por atomización. En la imagen de más aumentos de la Fig. 2. 5b se puede apreciar como la superficie de estos aglomerados que está compuesta por cristalitos más pequeños ($< 1 \mu\text{m}$). La hoja técnica suministrada por el fabricante de estos polvos indica que el tamaño medio de los cristales es de 300 nm .

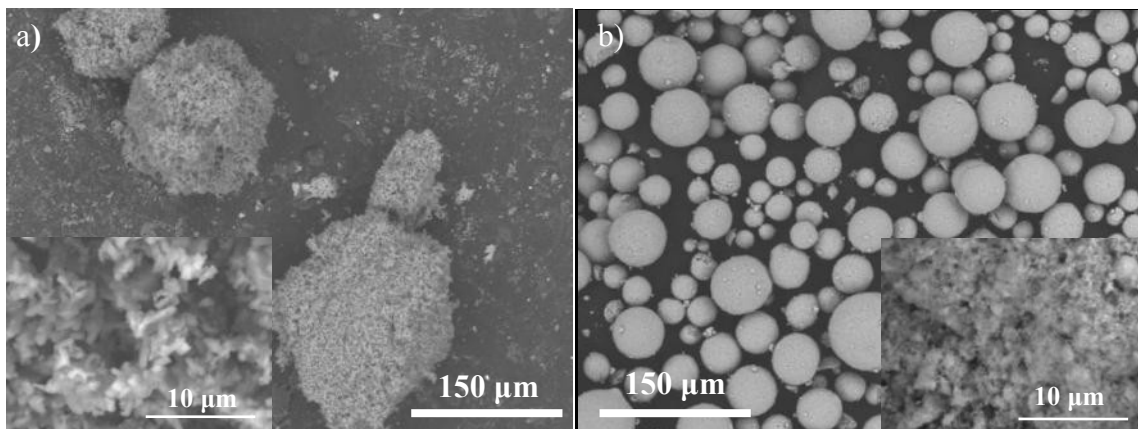


Fig. 2. 5. - Micrografías MEB de los polvos de mullita BaikaloX (a) e YSZ Tosoh (b).

En la Fig. 2. 6, se recogen las distribuciones de tamaños de partículas de ambos polvos antes y después de someterlos a una sonda de ultrasonidos durante 1 min para deshacer los aglomerados blandos.

Las distribuciones de tamaños de partícula de la mullita (Fig. 2. 6a) tienen un comportamiento multimodal con dos bandas y un pico central. El rango de la distribución va de 0.06 μm a 80 μm y el tamaño medio es de 1.6 μm que al comparar con la micrografía de la Fig. 2. 5a se comprueba que los aglomerados grandes se rompen al entrar en contacto con el medio acuoso en el que se realiza la medida. Tras el minuto en la sonda ultrasónica se observa que los aglomerados mayores (20-100 μm) desaparecen, reduciéndose el tamaño máximo a 35 μm y el tamaño medio a 1.2 μm.

Las distribuciones de los polvos YSZ son monomodales. En contacto con agua no se deshacen, como se puede ver en la distribución de 0 min de la Fig. 2. 6b, ya que conserva el rango de tamaños similar a lo que se observa en la micrografía de la Fig. 2. 5b. Esta distribución tiene un rango de tamaños que va de 20 a 100 μm y un tamaño medio de 60 μm. La acción de 1 min de sonda ultrasónica es drástica, rompiendo los aglomerados y obteniendo como resultado una distribución con un rango de tamaños que va de 0.2 a 11 μm y con un tamaño medio de 2.2 μm, bastante próximo al tamaño medio de los polvos de mullita.

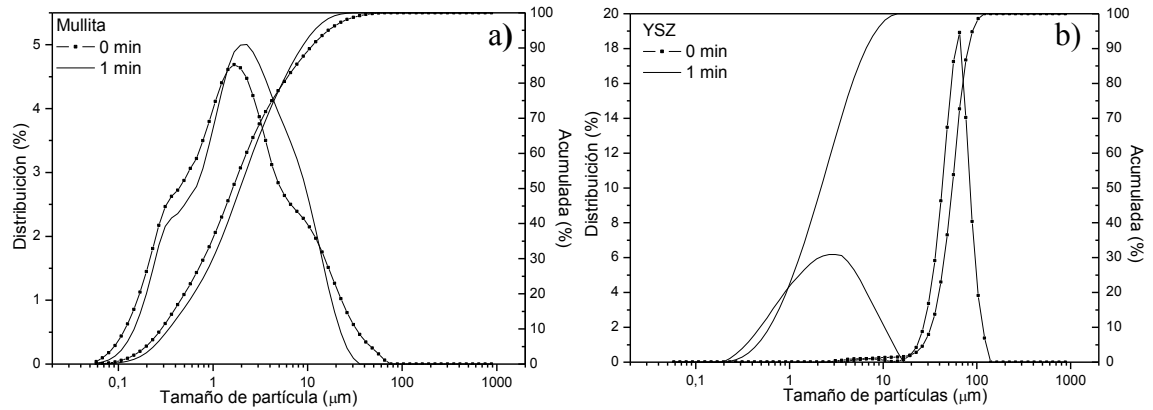


Fig. 2. 6. - Distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida de mullita y circona originales (0 min) y tras agitación con sonda ultrasónica (1 min).

En la Fig. 2. 7 se muestran los difractogramas obtenidos para los dos polvos de partida. Los polvos de mullita muestran junto a la fase de mullita trazas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y cristobalita (Fig. 2. 7a). Los polvos de YSZ presentan como fase principal la ZrO_2 -tetragonal (t-ZrO_2) junto con pequeños picos de ZrO_2 -monoclínica (m-ZrO_2), (Fig. 2. 7b). A partir de las ecuaciones 1 y 2, se obtuvo un porcentaje 6.4 de m-ZrO_2 en el polvo inicial.

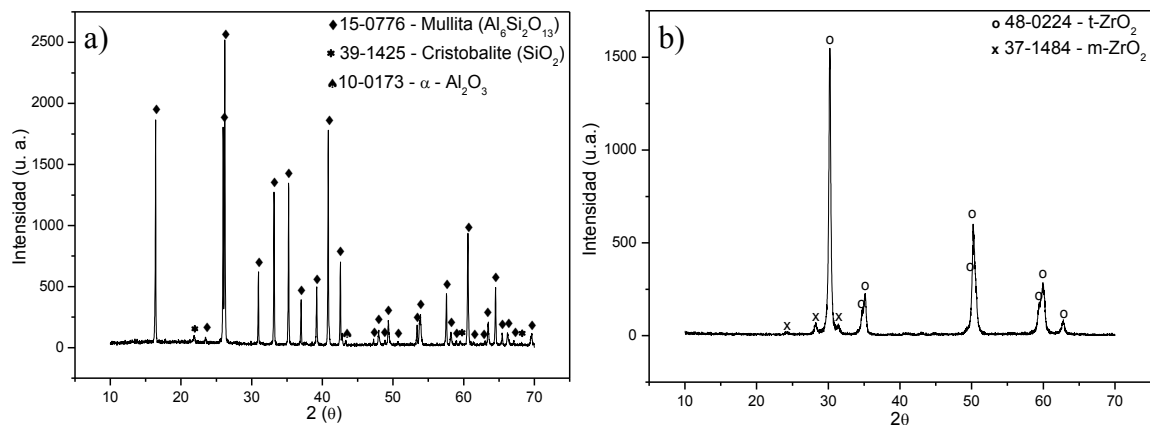


Fig. 2. 7. - Difractogramas de Rayos-x de los polvos de partida de a) mullita y b) YSZ.

Con el objetivo de obtener una gama de materiales con variación gradual de composiciones, aparte de las composiciones puras de mullita e YSZ, se formularon dos composiciones mezcla de mullita-YSZ en las proporciones que se muestran en la Tabla. 4. Se realizó un análisis composicional mediante fluorescencia de rayos-X, FRX (Anexo

I), para comprobar la formulación de las mezclas y utilizarla como referencia en los análisis composicionales presentados a lo largo de este estudio, Tabla 2. 4.

Tabla 2. 4. – Composiciones estudiadas.

Composiciones		M100	M75	M50	YSZ
Formuladas (%vol.)	Mullita	100	75	50	
	YSZ		25	50	100
(%peso)	Mullita	100	61	34	
	YSZ		39	66	100
FRX (%peso)	Al ₂ O ₃	72±1	46±2	24±2	
	SiO ₂	28±1	18±1	10±1	
	Y ₂ O ₃		3±1	6±1	
	ZrO ₂		33±3	60±3	

2.2. Procesamiento y caracterización de mezclas de mullita y YSZ para proyección

Como se comentó anteriormente, los polvos para proyección térmica deben cumplir determinadas condiciones, en cuanto a tamaño y fluidez, para evitar una excesiva evaporación en el plasma y la obstrucción del alimentador de polvos, lo que disminuiría la eficiencia y reproducibilidad del proceso. Normalmente, los polvos comerciales se producen por atomización o por métodos de fusión y molienda. En el caso particular de las mezclas mullita-YSZ, estas no existían comercialmente y hubo que prepararlas para la realización de esta Tesis.

Se ensayaron tres tipos de procesamiento de polvo:

- El secado por atomización, (SD)
- La aglomeración por congelación y posterior y secado por liofilización, (FG)
- La esferización por llama, (FS)

En todos ellos se prepararon suspensiones acuosas de las composiciones mostradas en la Tabla 4. Se probaron distintas concentraciones de polvo, así como de dispersante, con el fin de determinar la viscosidad y estabilidad adecuadas al proceso. En la Fig. 2. 8 se muestra el diagrama de flujo seguido para obtener las suspensiones empleadas en el estudio de viscosidad.

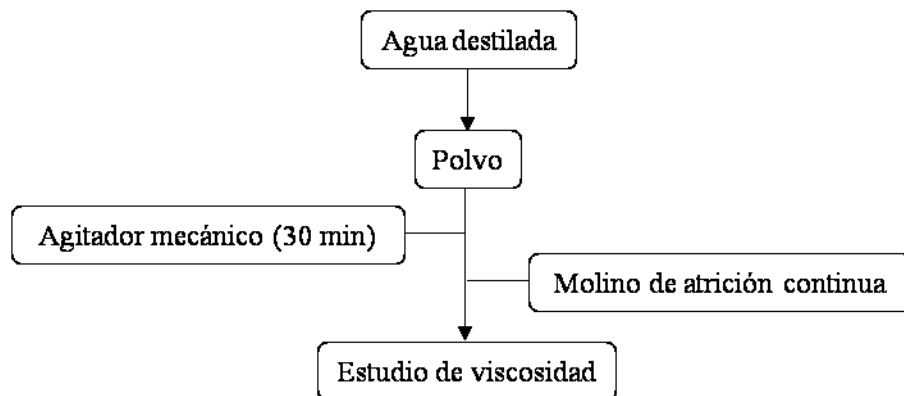


Fig. 2. 8 – Procedimiento de preparación de las suspensiones de mullita y mullita-YSZ para el estudio de viscosidad.

En primer lugar se añadía el polvo al agua destilada y se mezclaban utilizando agitación mecánica durante 30 min. Se realizaron suspensiones al 20, 30, 50 y 70% en peso de sólidos de los polvos de mullita e YSZ puros. Se verificó que las suspensiones del 20% en sólidos eran muy fluidas y que se podía aumentar el contenido en sólidos para obtener un proceso de aglomeración con más rendimiento. Por otro lado, se comprobó que la suspensión de YSZ con un 70% de contenido en sólidos era demasiado viscosa y hacía prever que iba a ser imposible hacerla fluir por los finos tubos de los sistemas de aglomeración. Algunos autores han reportado que para las mezclas de Al_2O_3 y SiO_2 [12] y de YSZ y Al_2O_3 [13] el contenido en sólidos óptimo para el proceso de secado por atomización del material de aporte para proyección térmica es de 50%. En estudios preliminares realizados en el desarrollo de esta Tesis no se observó una diferencia apreciable de tamaños y morfología en los gránulos producidos a partir de secado por atomización de suspensiones al 50 y 30 % en peso. Sin embargo, con la concentración de 30% el proceso era más continuo, al no producirse atascos en los sistemas del atomizador. Por otro lado, en el proceso de aglomeración por congelación y posterior liofilización el uso de suspensiones con contenido en sólidos por debajo del 50% producía aglomerados

poco cohesionados. Así, se determinó que para el procesamiento de secado por atomización el contenido en sólidos en peso sería del 30% y para el proceso de aglomeración por congelación un 50% en sólidos.

Siguiendo el diagrama de flujo de la Fig. 2. 8, la suspensión se introducía en un molino de atrición continua (Anexo I). Se optó por este proceso de molienda por su eficiencia y rendimiento, pues permite procesar las elevadas cantidades de material necesarias para el desarrollo de esta Tesis ya que el equipo de proyección utilizado para conseguir los recubrimientos tiene alimentadores de polvo industriales que requieren una cantidad mínima de polvo de 1 dm^3 , lo que exigió preparar lotes reproducibles en cantidades del orden de 1 kg. Como medio de molienda se utilizaron bolas de 2 mm de diámetro de óxido de circonio de las que se empleó un volumen de 100 cm^3 por 250 cm^3 de suspensión. Distintos factores influyen en el proceso de molienda entre los cuales se pueden destacar el caudal de alimentación, la velocidad de rotación y el tiempo de molienda. Los valores escogidos de caudal y rotación fueron 65 ml/min y un 40% del máximo de la rotación, que corresponde a una frecuencia de giro de 20 Hz, respectivamente. Para optimizar el tiempo de molienda se realizaron medidas del tamaño de partícula de 15 en 15 min, comprobándose que transcurrida 1 h de molienda, no se apreciaba una reducción significativa del tamaño de los polvos (Fig. 2. 9), de esta forma se seleccionó 1 h/kg de suspensión como pauta de molienda.

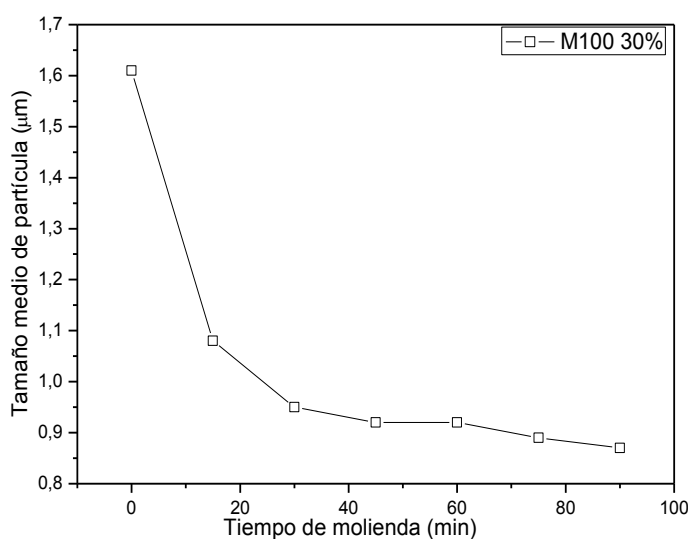


Fig. 2. 9 – Reducción del tamaño medio de partícula en función del tiempo de molienda en molino de atrición continua. Datos para los polvos de mullita (30% en sólidos).

A continuación se muestra con detalle el efecto del tiempo de molienda sobre la distribución de tamaño de partícula de los polvos de mullita (M100) y un ejemplo de polvos mezcla (M50) (Fig. 2. 10). La distribución de tamaños del polvo inicial de mullita (Fig. 2. 6a) y la distribución obtenida tras la dispersión del polvo en agua con dispersante y agitación mecánica (Fig. 2. 10a) son muy similares. El rango de tamaños se mantiene entre 0.06 y 20 μm , con tamaño medio de 1.08 μm . En la Fig. 2. 10a también representa la distribución de tamaños de partícula tras 60 min de molienda de atrición, observándose que se eliminan los aglomerados $>10 \mu\text{m}$. Esto permite concluir que la agitación mecánica es bastante efectiva para la desaglomeración y que con la molienda se consigue eliminar los aglomerados de mayor tamaño. En el caso de la mezcla M50 se evidencia que la distribución de tamaño después del proceso de agitación mecánica (0 min, Fig. 2. 10b) es casi monomodal, observándose un pequeño pico ($<10\%$ acumulado) entre 20 y 90 μm . Tras los 60 min de atrición se eliminan los aglomerados por encima de los 10 μm y se obtiene una distribución monomodal (60 min en Fig. 2. 10b) que se asemeja más a la distribución de tamaño de los polvos de ZrO_2 después de la sonda ultrasónica (Fig. 2. 6b).

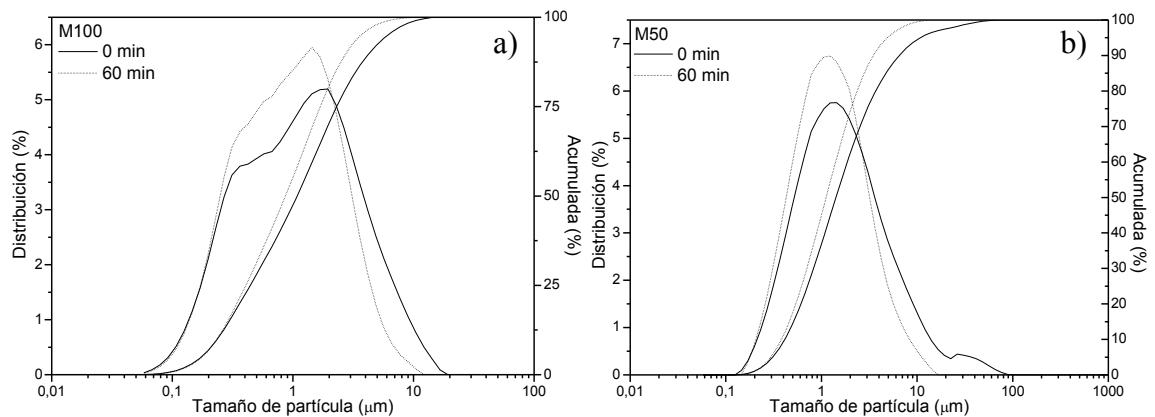


Fig. 2. 10. – Distribución de los tamaños de partícula antes (0 min) y después de la molienda (60 min) de las composiciones M100 a) y M50 b).

En la Fig. 2. 11, se representa la reducción de tamaños de partícula con el tiempo de molienda usando los datos D_{50} y D_{90} para cada una de las composiciones. Se puede ver que la molienda, fundamentalmente, elimina los aglomerados grandes, sin presentar cambios en el tamaño medio de partícula. En la composición M100 la reducción del tamaño medio (D_{50}) es un 19%, de 1.08 μm (0 min) a 0.87 μm (60 min) y un 36% en los tamaños grandes (D_{90}) de 4.30 μm (0 min) a 2.76 μm (60 min). En la composición M50 la

reducción de los tamaños medios (D_{50}) es un 23% de $1.42\ \mu\text{m}$ (0 min) a $1.10\ \mu\text{m}$ (60 min) y los tamaños grandes (D_{90}) se redujeron un 50%, de $6.50\ \mu\text{m}$ (0 min) a $3.24\ \mu\text{m}$ (60 min). La mayor reducción de (D_{90}) es en la mezcla M50 es debida a que el polvo de YSZ se desaglomera fácilmente bajo acción mecánica.

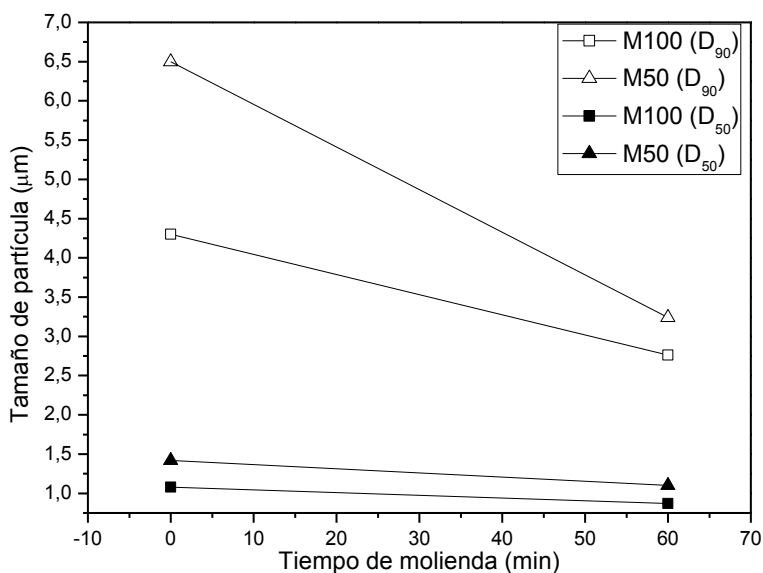


Fig. 2. 11. - Variación del tamaño de partícula para D_{50} y D_{90} con el tiempo de molienda para las composiciones M100 y M50.

Continuado con el diagrama de flujo se realizaron los estudios de viscosidad variando el contenido de dispersante en las suspensiones de M100, M75 y M50, al 30% en sólidos, y además, de M100 y M50, al 50%.

Como aditivo de dispersión, se utilizó un polielectrolito basado en el ácido policarboxílico (**Dolapix CE 60**, Zschimmer & Schwarz, Alemania). Este dispersante ha sido utilizado de forma satisfactoria por diferentes autores en dispersiones de alúmina, vitro-cerámicos basados en cordierita, suspensiones de nitrato de silicio [14], circonita submicrónica [15] y mullita [16].

Para medir la viscosidad de estas suspensiones se utilizó un reómetro rotacional (Anexo I) y se hicieron medidas a velocidad de cizalla constante de $1200\ \text{s}^{-1}$ durante 120 s. Se eligieron altas velocidades de cizalla por estar más próximas a los valores típicos que se dan en el proceso de atomización de 10^3 - $10^4\ \text{s}^{-1}$ [17]. Dado que los valores de viscosidad de las suspensiones eran muy bajos se optó por utilizar el sistema geométrico

de medida de cilindros concéntricos C25 DIN que proporciona mayor área de contacto con la suspensión.

La medida del potencial zeta es uno de los parámetros para evaluar la estabilidad de una suspensión de partículas, pudiéndose estudiar el comportamiento del potencial frente al contenido de dispersante o variando el pH de la suspensión. Esta se puede considerar estable, cuando el valor de potencial zeta es superior a +30 mV o inferior a -30 mV. Teniendo como referencia las curvas de potencial publicadas en la bibliografía sobre el mismo material de mullita [16] (Fig. 2. 12a) y de un óxido de circonio similar estabilizado con 3 mol% de óxido de itrio (Y-TZP) [15, 18] (Fig. 2. 12b), se pretendía saber si las suspensiones, con el dispersante, lograban alcanzar niveles de estabilidad aceptables. Por ello, se determinó el pH de las suspensiones con los distintos contenidos de dispersante.

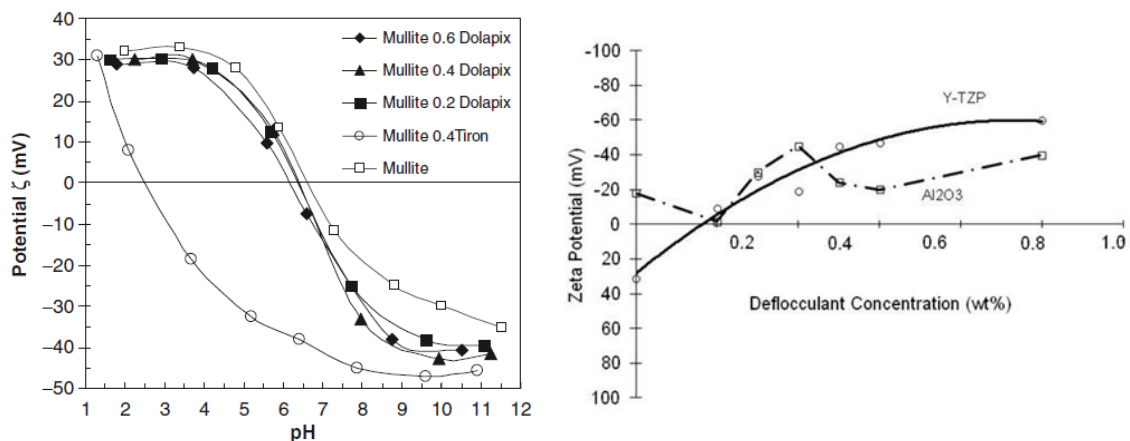


Fig. 2. 12. - Curvas de potencial zeta: a) de mullita en función del pH para diferentes tipos y cantidades en peso de dispersante según Barea y col. [16] y b) de 3Y-TZP en función del contenido de Dolapix CE64 según Ferrari y col [15].

En la Fig. 2. 13 se representa la variación del pH de las suspensiones con el contenido de dispersante añadido. Con el 0.4% de Dolapix la suspensión M100 presenta un pH de 8.25 que se correspondería, según la Fig. 2. 12a con un potencial zeta de \approx -35 mV, situándose en una zona de estabilidad. En la curva de potencial de Y-TZP (Fig. 2. 12b) se observa un punto de carga cero al añadir 0.2% de Dolapix. Esto quiere decir que, en este punto el potencial es nulo, zona no estable, tanto por fenómenos de sedimentación como de floculación. Al añadir 0.4% de Dolapix a Y-TZP se puede ver, por la curva de

tendencia, que el potencial es de ≈ -30 mV. En la Fig. 2. 13 se puede apreciar que la suspensión M50 con 0.4% de Dolapix tiene un pH de 8.75. Teniendo en cuenta que la mezcla M50 tiene un 34% en peso de mullita y un 66% en peso de YSZ, la variación de pH, potencial y viscosidad estará influenciada por estos dos componentes. En la Fig. 2. 13a, se observa que la mullita con 0.4% de dolapix tiene un potencial de ≈ -40 mV y la de Y-TZP de ≈ -30 mV, por lo tanto la suspensión de M50 con 0.4% de Dolapix tendrá un potencial entre -30 y -40 mV, situándose también en una zona de estabilidad.

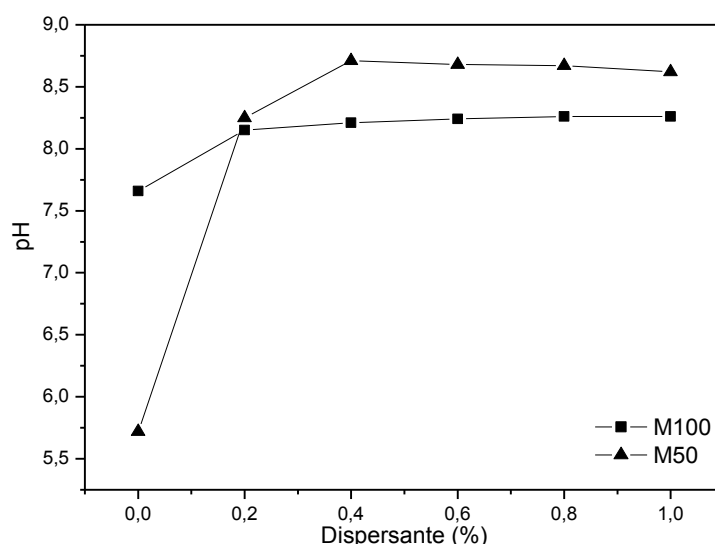


Fig. 2. 13. – pH de las suspensiones M100 y M50 a 30% en peso de sólidos en función del contenido de dispersante añadido.

En la Fig. 2. 14, se representan los valores de viscosidad de todas las suspensiones con la adición del dispersante. En el detalle a la derecha de la figura se muestran únicamente las suspensiones de M100, M75 y M50 con el 30% en peso de sólidos. Se puede observar que los valores de viscosidad de las suspensiones de M100 y M75 a 30 y 50% muestran la misma tendencia, esto es la disminución gradual de la viscosidad con el aumento de dispersante. Lo que se explica tanto por el efecto del dispersante como de la concentración de la suspensión. Esto es, cuanto mayor la concentración en sólidos, mayor la fuerza de interacción entre las partículas. Por este motivo se observan cambios de viscosidad más acentuados en las suspensiones al 50%. En el mismo detalle también se puede ver como la curva de viscosidad de M75 se comporta de forma similar a la M100, mientras las suspensiones de M50 se sale de esta tendencia con máximos de viscosidad en

el punto de 0.2% de dispersante. Como se había comentado para el 0.2% de Dolapix en las suspensiones de Y-TZP (Fig. 2. 12b) la es carga nula, de esta forma no existen fuerzas de interacción entre las partículas, resultando en una suspensión no estable, pudiendo sedimentar o flocular. Así se justifica el aumento de viscosidad en la suspensión M50 que presenta características más cercanas a ese material.

Según este estudio, se consideró un 0.4% de dispersante como contenido a utilizar en todas las suspensiones, ya que con este contenido todas las suspensiones presentan viscosidades suficientemente bajas.

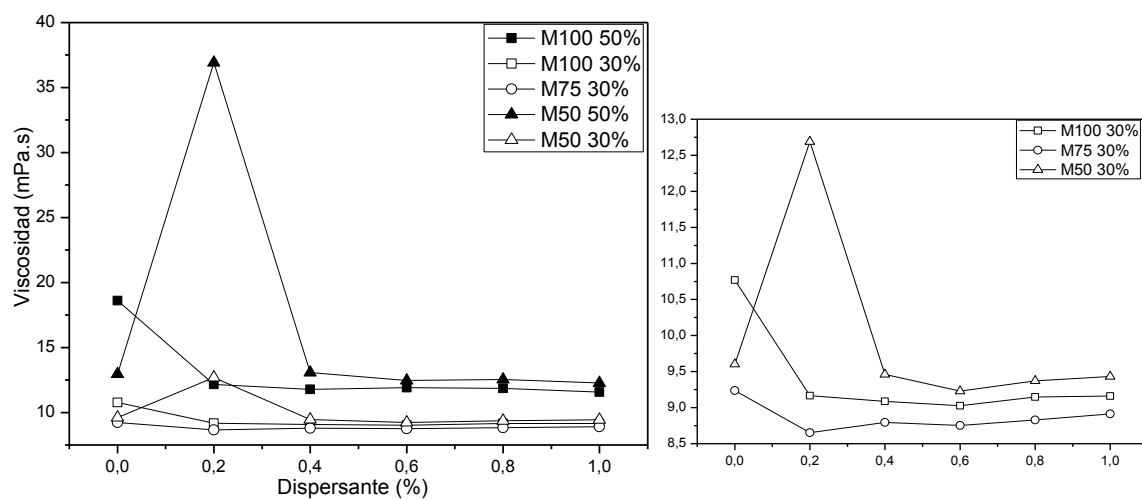


Fig. 2. 14. – Viscosidad de las suspensiones en función del contenido de dispersante añadido y detalle de los valores de viscosidad de las suspensiones de M100, M75 y M50 al 30%.

De acuerdo con estos resultados, el sistema de preparación de las suspensiones previo a los procesos de aglomeración se realizó como se presenta el diagrama de flujo de la Fig. 2. 15

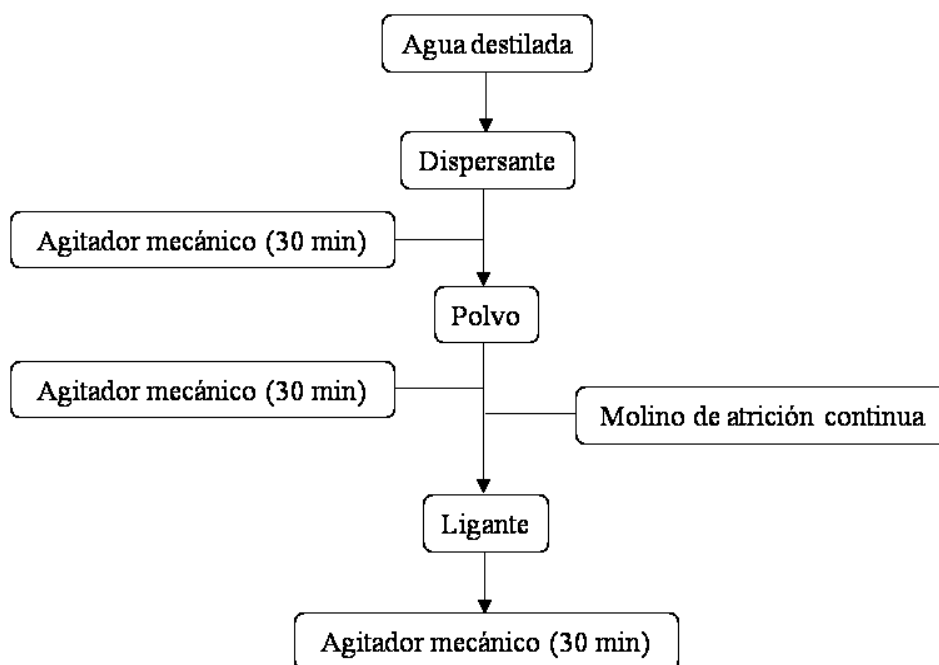


Fig. 2. 15. – Procedimiento utilizado para preparar las suspensiones de mullita y mullita-YSZ.

En resumen, primero se disuelve el dispersante en agua destilada a continuación, se añade el polvo, utilizando agitación mecánica en cada paso. En seguida, se realiza la desaglomeración y homogeneización de las suspensiones utilizando la molienda de atrición continua durante 1 h/kg de suspensión. Como última etapa se adiciona el ligante (5% en peso relativo al contenido en sólidos), utilizando de nuevo agitación mecánica durante 30 min. El ligante es añadido para conferir rigidez al aglomerado seco. Es un polisacárido (*Produkt KB 1247*, Zschimmer & Schwarz, Alemania) semi-sólido a temperatura ambiente que se vuelve sólido cuando se deshidrata a una temperatura superior a 100 °C.

2.2.1. Aglomeración mediante secado por atomización (SD)

El secado por atomización es una técnica de secado de polvos por evaporación, en el cual una suspensión acuosa con aditivos orgánicos se transforma en un polvo seco. En este proceso se deben controlar varios parámetros, como son la presión de atomización, las temperaturas de entrada y salida, y el caudal de alimentación de la suspensión. De esta

forma, las propiedades de los aglomerados vienen definidas por las características de la suspensión, por la configuración del equipo de atomización y por las condiciones del sistema [19-21].

El atomizador utilizado *Mobile Minor B-1712a*, (Niro Atomizer/GEA, Dinamarca) (Anexo I). En este equipo la alimentación del material está en la misma dirección de entrada de calor, con un disco rotatorio de atomización y una cámara de secado de 80 cm de diámetro y 1.15 m de altura. La relación entre la alimentación, la presión de aire que hace girar el disco de atomización y la temperatura de entrada son parámetros fundamentales para evitar problemas de atasco en el sistema. En la Fig. 2. 16 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado para el secado por atomización. Para alimentar las suspensiones de forma controlada y constante se utilizó una bomba peristáltica. Para evitar la posible decantación del polvo durante el proceso las suspensiones se mantenían con agitación mecánica durante todo el proceso, Fig. 2. 16.

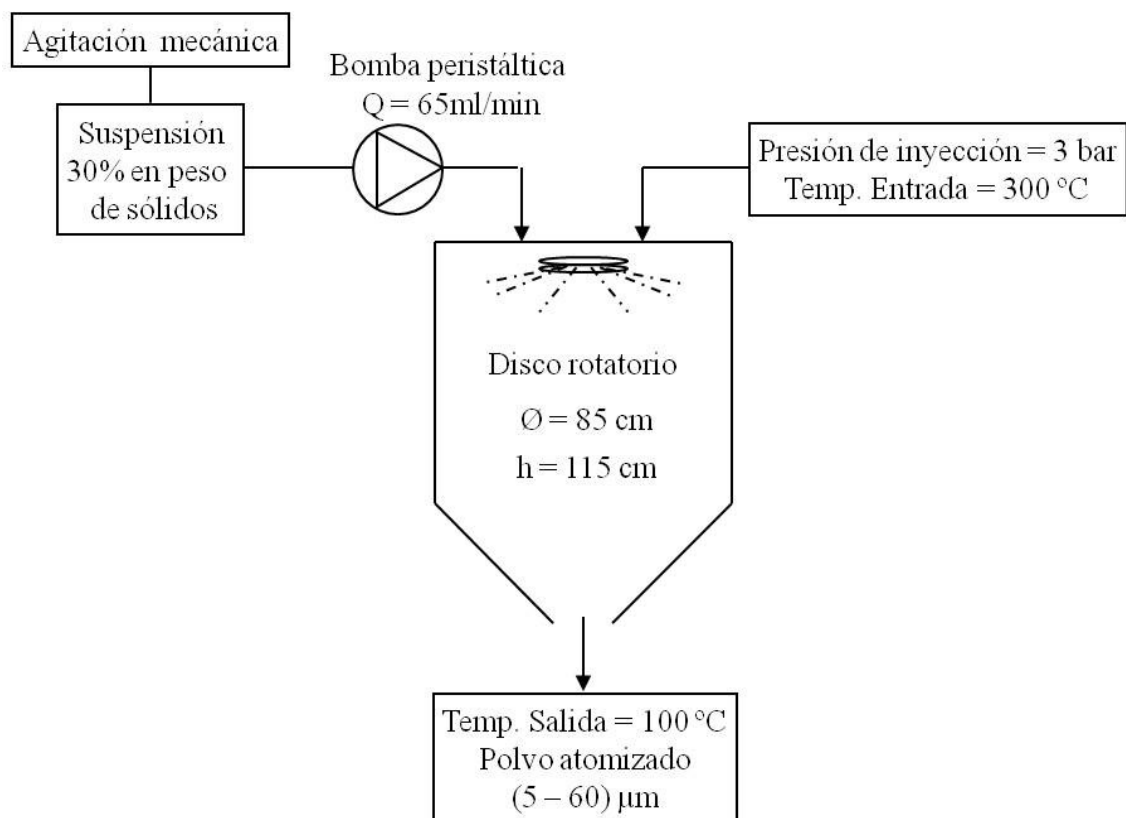


Fig. 2. 16. – Esquema del sistema montado para la etapa de secado por atomización.

En la Fig. 2. 17 se muestra un esquema del proceso de secado del aglomerado que tiene lugar durante la atomización donde se ven las distintas etapas del proceso de formación de gotas y su secado [13, 19, 22].

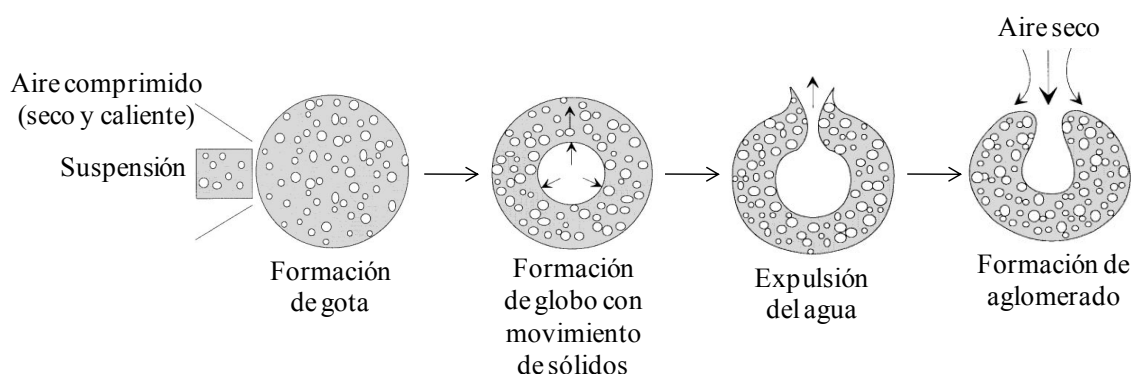


Fig. 2. 17. – Esquema de formación de los aglomerados tipo obtenidos en el proceso de secado por atomización.

La primera etapa es la formación de la gota por aspersión de la suspensión con aire comprimido. En la segunda etapa la gota entra en contacto con el aire caliente y se inicia el proceso de secado. Si las condiciones de secado son extremas es inevitable la migración del material a la superficie formándose una película de baja permeabilidad alrededor de la gota. De esta forma se reduce la velocidad de evaporación del agua en el interior del aglomerado, haciendo con que la temperatura dentro de este se mantenga más alta en comparación con la película externa, creando un aumento presión en el interior de este [22]. La tercera etapa esquematiza la extracción del agua del interior rompiendo el aglomerado, pudiéndose producir dos formas de aglomerados: cóncavos y/o forma toroidal. La última etapa se refiere a la consolidación de la forma del aglomerado por el secado de su interior.

Cuanto más seco y caliente esté el aire dentro de la cámara, mayor será la velocidad de evaporación y la concavidad descrita en la última etapa del esquema de la Fig. 2. 17, pudiendo incluso llegar a la forma toroidal. Para mantener la forma esférica se debe evitar la expulsión violenta del agua, manteniendo la atmosfera húmeda para que no se produzca un gradiente de humedad fuerte entre el aglomerado y la atmosfera de la cámara. Para obtener el máximo de aglomerados esféricos, Walker y Reed [19] sugieren trabajar con elevados contenidos en sólidos, bajos contenidos en orgánicos y controlar la

humedad y temperatura para un secado más lento. Si la temperatura de entrada a la cámara es baja, las gotas atomizadas no se secan en su trayecto y chocan con la pared de la cámara, desperdiciándose mucho material, por otro lado, si la temperatura es muy elevada se puede calentar demasiado el disco aspersor del atomizador y hacer que la suspensión se seque él atascándolo. La temperatura y atmosfera dentro de la cámara influyen en el rendimiento y en la morfología del aglomerado. Por lo tanto, antes de atomizar la suspensión, se alimentó el atomizador solo con agua para crear una atmosfera más húmeda y se fijó la temperatura de entrada en el rango de 320-300 °C y la de salida en 140-110 °C. Para favorecer los aspectos técnicos y económicos, siempre se intenta trabajar con suspensiones con alta concentración en sólidos. Por otro lado, para conseguir bajas viscosidades con alta concentraciones en sólidos es necesario trabajar con sistema defloculados [22-24], las suspensiones utilizadas al 30% en peso de sólidos permitían obtener un proceso continuo y controlado. La presión de atomización utilizada fue de 3 bar, que corresponde a una rotación del disco de ≈ 17000 rpm, junto con una velocidad de alimentación de la suspensión de 65 ml/min con bomba peristáltica obteniéndose un rendimiento del proceso del 80%.

Se analizaron morfológicamente los polvos atomizados de las composiciones M100, M75 y M50 y se comprobó que tanto su aspecto como el tamaño eran muy similares. En la Fig. 2. 18 se muestran, como ejemplo, las micrografías de los polvos atomizados de la composición M100, en las que se puede ver que, en general, presentan una forma esferoidal y de tamaño inferior a $50\mu\text{m}$ (Fig. 2. 18a). Para observar su interior, se embutieron los aglomerados en una resina epoxi y se pulieron. En sección Fig. 2. 18b se observa que los polvos presentan tres formas: totalmente esféricas, toroidal y cóncava. También se puede observar que los aglomerados son porosos, detalle de la Fig. 2. 18b.

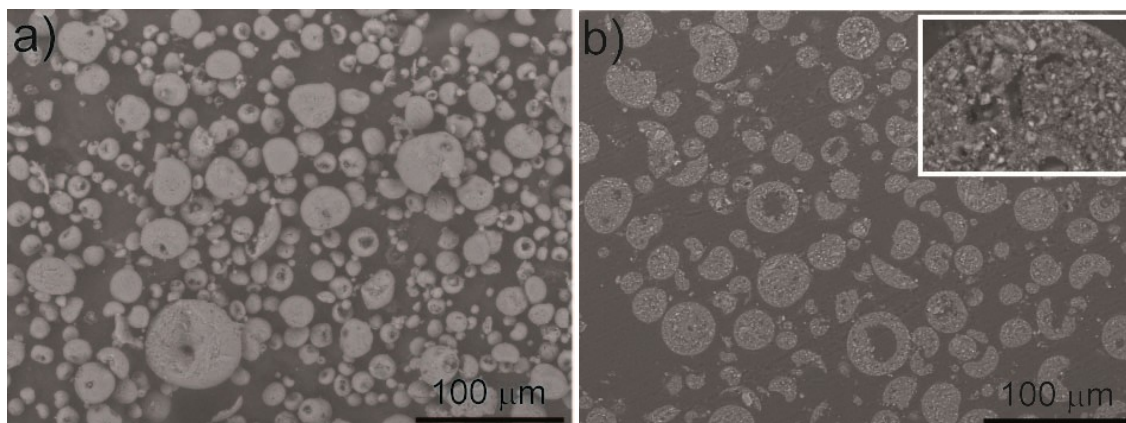


Fig. 2. 18. – Micrografías de los polvos atomizados de la composición M100: a), según atomizados y b) sección de los atomizados.

Para comprobar el grado de homogenización de los componentes en los aglomerados de las composiciones M75 y M50 atomizadas se realizó un mapeo elemental EDX (Anexo I) de Zr, Si y Al en los aglomerados embutidos en resina epoxi, seccionados y pulidos (Fig. 2. 19) observándose una distribución homogénea de dichos elementos, lo que demuestra que el proceso de atomización no produce segregación de los dos componentes.

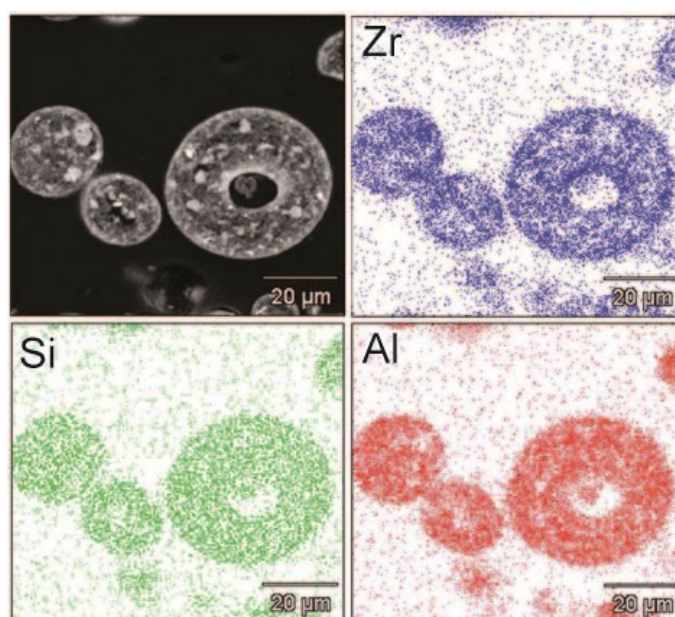


Fig. 2. 19. – Micrografía del aglomerado y mapa de distribución de los elementos constituyentes del aglomerado analizado.

En la Fig. 2. 20 se observa la distribución de tamaño de los aglomerados atomizados de las suspensiones de M100, M75 y M50. Las tres distribuciones son muy parecidas, con un rango de tamaños entre 0.1-80 μm , con tamaños medios de 26 μm tanto para los aglomerados M100 y M75 y 23 μm para los M50. Como los parámetros de las diferentes suspensiones, y las condiciones del proceso de atomizado se mantienen constantes, se consiguen tamaños de aglomerados similares y muy reproducibles.

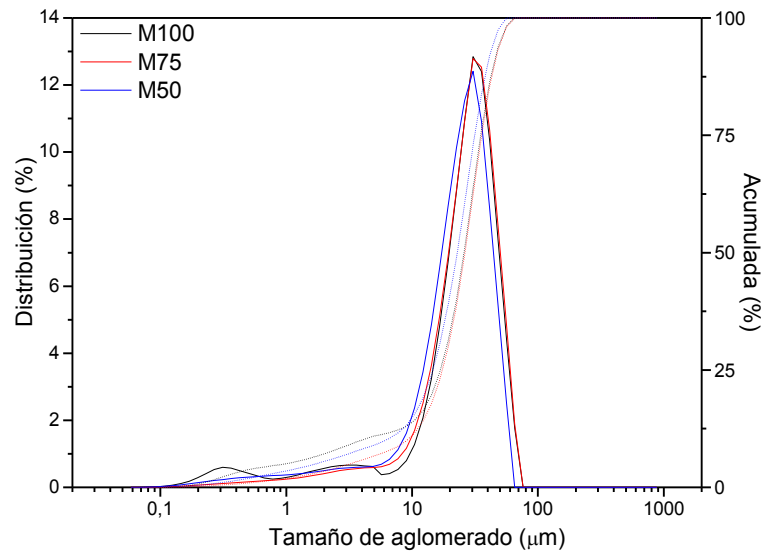


Fig. 2. 20. – Distribución de tamaños de los polvos atomizados de M100, M75 y M50 a 30% en peso de sólidos.

Para cuantificar la fluidez de los polvos atomizados se calculó el cociente de Hausner [25] ($\rho_{\text{vibrada}}/\rho_{\text{real}}$), que es una relación entre la densidad del polvo (ρ_{real}) y la densidad de este después de someterlo a vibración (ρ_{vibrada}). Este es un método rápido para evaluar la fluidez y compactación de dichos polvos. Para ello, se pesó la masa de polvo contenido en un recipiente graduado determinando la densidad real (ρ_{real}). A continuación se hizo vibrar dicho recipiente de forma repetitiva hasta que hubiera un cambio de volumen inferior al 2%, y se calculó la densidad vibrada (ρ_{vibrada}). En la Tabla 2. 5, se presentan los cocientes de Hausner de los distintos polvos atomizados.

Tabla 2. 5 – ρ_{real} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100, M75 y M50 atomizadas.

	$\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{vibrada}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Hr
M100	2.30	2.88	1.25
M75	2.57	3.11	1.21
M50	2.74	3.04	1.11

Un valor de 1 del cociente de Hausner indica que el polvo tiene el mejor rendimiento de flujo [25]. Los tres polvos presentan un valor próximo a 1, en particular, los atomizados M50 son los que en principio mejor fluirán en los conductos de los equipos de proyección.

2.2.2. Aglomeración por congelación y secado por liofilización (FG)

Se ha demostrado que utilizando polvos de proyección con tamaños entre 5 a 150 μm , es posible obtener recubrimientos con una microestructura bimodal, formada por una superposición de aglomerados totalmente fundidos y semi-fundidos [26-27]. Además, los aglomerados semi-fundidos junto aquellos que tienen cierta porosidad proporcionan al recubrimiento una mayor tolerancia frente a esfuerzos mecánicos [26]. El proceso de secado por atomización descrito anteriormente, es un método eficiente para producir gránulos porosos pero tiene un inconveniente el tamaño de la cámara de atomización requerido para obtener un rango de tamaño de partículas mayores [22]. Por otro lado, el hecho de utilizar grandes cámaras puede causar segregación en los aglomerados de materiales compuestos.

En cambio, el método de aglomeración por congelación permite controlar de forma sencilla el tamaño de gota seleccionando el diámetro de la boquilla de atomización, la presión de aire y el caudal de alimentación de la suspensión. La porosidad del granulo se puede regular por el contenido en sólidos de la suspensión; además, la rápida congelación del material junto al posterior proceso de liofilización evita la segregación de los componentes de las mezclas [28]. Por lo tanto, la motivación para el empleo de esta técnica es la posibilidad de obtener aglomerados grandes y porosos.

En la Fig. 2. 21, se muestra el esquema del montaje experimental diseñado para el proceso de aglomeración por congelación.

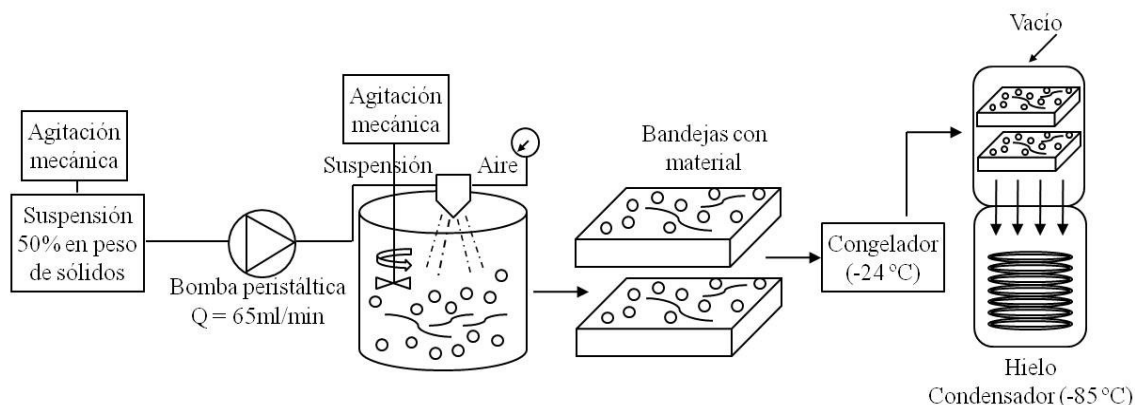


Fig. 2. 21. – Esquema del procesamiento utilizando la técnica de aglomeración por congelación y secado por liofilización.

El proceso consta de distintas etapas. En una primera etapa, la suspensión se mantiene en constante agitación y se empuja por la acción de una bomba peristáltica hacia la boquilla de aspersión por presión (Spraying Systems Co., Illions, USA), (Fig. 2. 22). La fuerza de aspersión de la boquilla está regulada por la presión de aire del compresor conectado al sistema de aspersión. Seguidamente, el líquido se proyecta en forma de gotas sobre un recipiente con nitrógeno líquido (N_2).

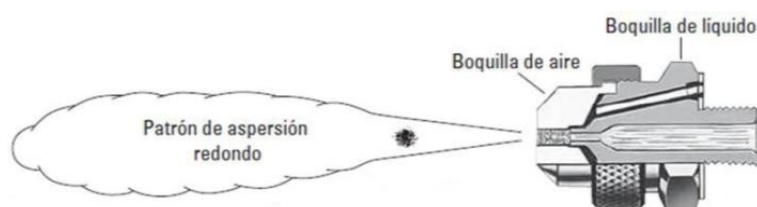


Fig. 2. 22. - Esquema de boquilla de aspersión por presión con mezcla interna de aire y líquido.

Se utiliza un agitador mecánico para mantener las partículas dispersas en el baño de N_2 . A continuación, las partículas congeladas se disponen en bandejas y se introducen en un congelador que está a una temperatura inferior a la del punto triple de la suspensión. Finalmente, se introducen las bandejas en el liofilizador.

La liofilización se entiende como el proceso de secado efectuado a baja presión, de un material previamente congelado, lográndose la sublimación del hielo. El proceso de liofilización consta de tres partes: Congelación previa, donde se produce la separación del agua de la materia seca de la suspensión, por la formación de cristales de hielo. Sublimación o secado primario de estos cristales, es la etapa en que se elimina el agua trabajando a presión y temperatura por debajo del punto triple de la suspensión a liofilizar, dándose las condiciones para la sublimación. En nuestro caso, se utilizó una presión de 0.01 mbar y temperatura de -15 °C, bastante por debajo del punto triple del H₂O (T = 0.01 °C y P = 6 mbar) para trabajar en un margen de seguridad frente a la fusión para nuestro sistema, que consta de agua y aditivos. Los factores que principalmente inciden en la duración del tiempo de liofilización son: la relación superficie/volumen del material a liofilizar, la proporción de agua, el punto eutéctico de la mezcla y la humedad final deseada. La desecación de un material avanza a razón de 1 mm de espesor por hora durante el secado primario. Evaporación o secado secundario es la segunda etapa de la liofilización y consiste en la evaporación de la humedad intersticial retenida en el producto, una vez sublimado el hielo. En ella, se aumenta la temperatura del liofilizador manteniendo el vacío para favorecer así la evaporación, alcanzándose valores <1% de humedad. La baja humedad residual sin necesitar de temperaturas de tratamiento elevadas es una de las características más importantes de la liofilización, al contrario de otras técnicas de desecación. Los valores de humedad <1% son requeridos en el área farmacéutica, biológica o de alimentación donde la humedad residual puede comprometer el producto con microorganismos no deseados. En nuestro caso, no hay necesidad de obtener una humedad residual tan baja como la que el sistema puede ofrecer. De esta forma concluíamos el proceso de liofilización cuando el polvo alcanzaba la temperatura ambiente (25 °C).

Una de las características del método es la textura porosa y la gran superficie específica de los polvos, producida por la eficaz extracción del agua. Los aglomerados obtenidos por esta técnica son relativamente frágiles y bastante higroscópicos, por lo que se trataron a 120 °C para facilitar la acción endurecedora del ligante. Posteriormente, son sometidos a un segundo tratamiento térmico a 1500 °C/30 min para aumentar su cohesión y evitar su desintegración durante la proyección térmica [29]. A continuación se tamizan los aglomerados en el rango de tamaños de 32 a 150 µm. El grupo Cerámica Técnica del

ICV ha solicitado una patente para este método de obtención de material de aporte para las técnicas de proyección térmica [30].

Para definir las condiciones más adecuadas que producían los tamaños de aglomerado requeridos, se realizó una evaluación de las condiciones óptimas de aspersión de la composición M100, utilizando dos concentraciones en sólidos (30 y 50%) cuatro diámetros de boquillas y dos presiones de aire, fijándose el caudal de alimentación de la suspensión en 65 ml/min. En la Tabla 2. 6, se recogen los parámetros empleados en este estudio.

Tabla 2. 6. - Presión de aire y diámetros de boquillas de aire y líquido y concentración en sólidos para las configuraciones utilizadas.

	Presión (bar)	Aire Ø(mm)	Liq. Ø(mm)	Conc.sólidos (%)
Conf.1	3	1.4	0.7	30
Conf.2	3	1.5	0.9	50
Conf.3	4	2.8	1.3	50
Conf.4	4	2.8	1.7	50

En la Tabla 2. 7, se muestran los resultados del estudio con los distintos parámetros descritos en la Tabla 2. 6. Se evidencia que la configuración 4 es la que presenta mayor rendimiento dentro del rango de tamaños pretendido (70 % de las partículas entre 32 y 150 μm) para la suspensión de 50% en sólidos. También, se puede observar que disminuyendo el diámetro de las boquillas hay un aumento importante de la fracción de aglomerados pequeños, lo que influye en la disminución del tamaño medio de aglomerados y en el rendimiento del proceso.

Tabla 2. 7. – Porcentajes de distintas fracciones de aglomerados y el tamaño medio de aglomerado para las distintas configuraciones

	<32(μm)	>32<150(μm)	>150(μm)	D ₅₀ (μm)
Conf.1	39%	60%	1%	54
Conf.2	55%	43%	2%	62
Conf.3	28%	66%	6%	63
Conf.4	11%	70%	19%	74

En la Fig. 2. 23, se muestran las distribuciones de tamaño de los atomizados obtenidos después de tamizar. Se puede apreciar que todas son muy similares con un rango de tamaños que abarca de 10 a 120 μm y un porcentaje de partículas inferior en todos los casos al 10% para los tamaños comprendidos entre 0.5 y 10 μm . La presencia de partículas menores de 32 μm es debida a la fragmentación de parte de los aglomerados durante el proceso de tamizado. Por otro lado, las distribuciones son prácticamente monomodales con tamaños medios >50 μm en todos los casos, siendo la configuración 4 la que produce polvos con mayor D₅₀ (74 μm).

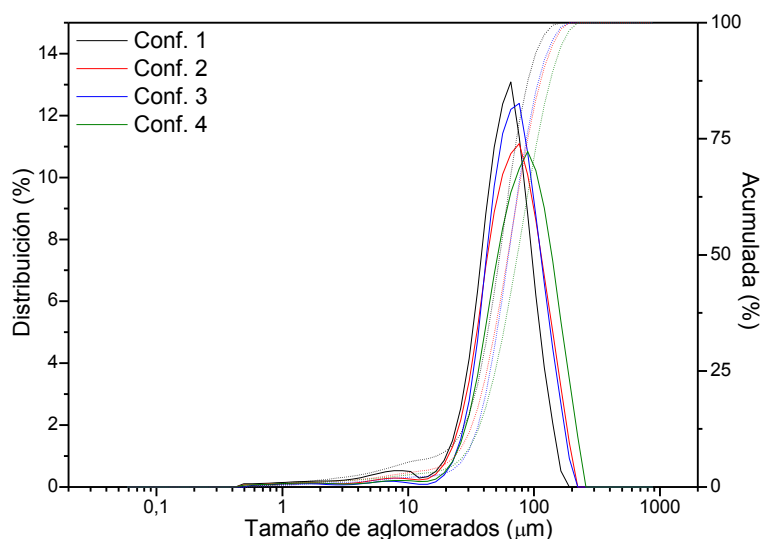


Fig. 2. 23. - Distribución del tamaño de los aglomerados liofillizados, tamizados entre 32-150 μm .

La morfología de los aglomerados liofilizados es predominantemente esférica, como se puede ver en la Fig. 2. 24a). En la Fig. 2. 24b) se muestran secciones de estos aglomerados, embutidos en resina y pulidos, observándose una cierta segregación de la porosidad, especialmente en aglomerados más grandes $>100\ \mu\text{m}$, tanto en la superficie como en el interior de los mismos. Dado que tras la liofilización los sitios donde el hielo cristalizó se transformarán en poros, la forma de la porosidad estará determinada por el proceso de congelación del agua (temperatura y velocidad de enfriamiento, transferencia de calor, etc.).

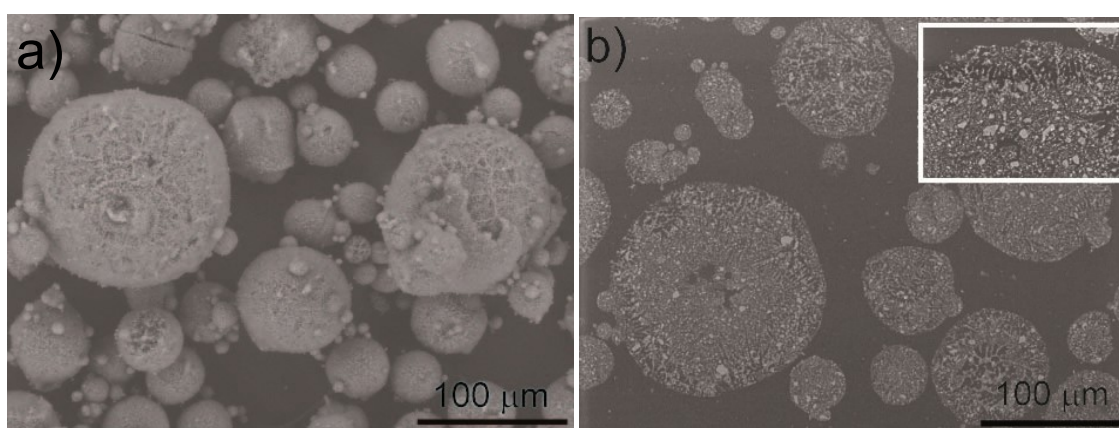


Fig. 2. 24. – Micrografías de los polvos liofilizados de la composición M100: a), liofilizados, tratados y tamizados y b) sección de los liofilizados.

Para comprobar el grado de homogeneidad en los gránulos en los materiales compuestos, se realizó el mismo proceso con la composición M50. Para este material se consiguieron igualmente gránulos esféricos porosos. Después de embutir en resina epoxi, pulir, y realizar un mapeo elemental de Zr, Si y Al (Fig. 2. 25) mediante microanálisis (EDX), se observó una distribución homogénea de dichos elementos en el aglomerado, lo que demuestra que el proceso de liofilización no produce segregación de la mezcla de composiciones.

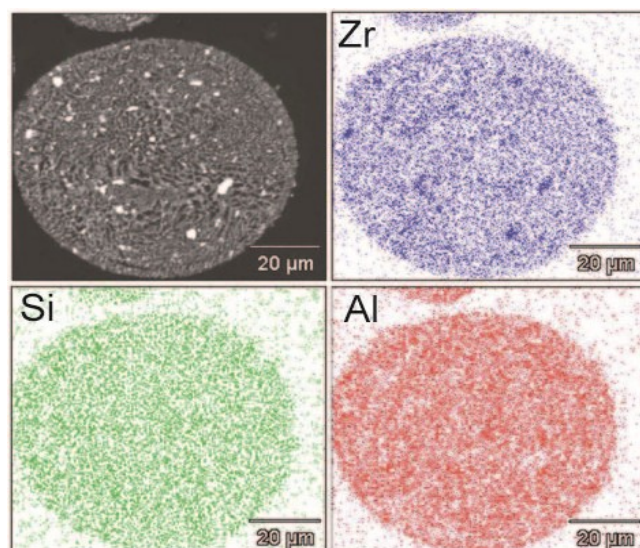


Fig. 2. 25. – Micrografía MEB y mapa de distribución de los elementos constituyentes de los aglomerados liofilizados de la composición M50.

En la Tabla 2. 8 se muestran los valores del cociente de Hausner calculados para estos polvos, según se describió anteriormente, comprobándose que son cercanos a 1, lo que confirma sus condiciones óptimas de fluidez.

Tabla 2. 8. – Tamaño medio (D_{50}), ρ_{real} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100 y M50 liofilizadas.

	D_{50} (μm)	ρ_{real} (g/cm^3)	ρ_{vibrada} (g/cm^3)	Hr
M100 FG	74	2.11	2.48	1.18
M50 FG	70	2.21	2.45	1.11

2.2.3. Esferización mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica (FS)

Este método, a diferencia de los anteriores, permite obtener gránulos compactos. Se basa en la proyección térmica del polvo atomizado sobre un recipiente que contiene agua. Para ello se utilizó una pistola de proyección por llama oxiacetilénica. Esta pistola, como se puede ver en la Fig. 2. 26, tiene un depósito en la parte superior para el polvo, con capacidad de 1 dm^3 , que fluye por fuerza gravitacional y se inyecta en la pistola. Dentro de la pistola se produce la mezcla de gases (acetileno y oxígeno), y se da la

combustión en forma de llama que sale proyectada conjuntamente con el polvo, produciéndose la fusión del mismo. La relación de los dos gases regula el tipo de llama producida (neutra, oxidante o rica en carburante). Para este proceso se utilizó una mezcla neutra, con presiones de 4×10^5 Pa (oxígeno) y 7×10^4 Pa (acetileno) lo que produce una potencia de 28 Kw. En condiciones adiabáticas de combustión la temperatura máxima calculada para esta mezcla es de 3100°C [31].

Se midió la temperatura y la velocidad durante el vuelo de los polvos M100SD y M50SD con el sistema Accuraspray g-3 (Tecnar Automation, St-Bruno, QC, Canada) (Anexo I). Los valores registrados fueron $3326 \pm 36^\circ\text{C}$, $56 \pm 1 \text{ ms}^{-1}$ y $3083 \pm 18^\circ\text{C}$, $50 \pm 1 \text{ ms}^{-1}$, respectivamente, claramente superiores a la temperatura de fusión de ambas composiciones. El recipiente con agua destilada se posicionó a una distancia de 15 cm y seguidamente, los polvos proyectados se secaron en estufa a 120°C , durante 12 h, para evaporar totalmente el agua.

Se realizaron cálculos para determinar la velocidad de enfriamiento del polvo proyectado sobre el agua. Esta velocidad es complicada de determinar debido a las interacciones con el aire presente en el ambiente antes de penetrar en el agua y por la formación de una capa de vapor de agua alrededor de cada partícula cuando penetran en el agua [32]. Mientras que la partícula se mueve, el vapor se va desprendiendo y generando de forma continúa en la superficie de la partícula. Esto hace que el modelo de enfriamiento a aplicar pueda simplificarse como el de una esfera caliente enfriada por una corriente de gas [33]. De esta forma la velocidad de enfriamiento para la proyección sobre agua se puede estimar usando las siguientes expresiones (3) y (4):

$$(3) \quad Q_{in} = h\Delta T t \left(\frac{4}{3} \pi D^2 \right)$$

Donde Q_{in} es el calor que entra en el aire/ vapor de agua, h el coeficiente promedio de transferencia de calor por convección, ΔT es la diferencia de temperatura que sufre el polvo durante el proceso de enfriamiento, t es el tiempo que tarda en enfriarse ΔT y D es el diámetro de la partícula.

$$(4) \quad Q_{out} = \rho \left(\frac{1}{6} \pi D^3 \right) (C_p \Delta T + L_F)$$

Donde Q_{out} el calor que sale de la partícula, ρ la densidad de la partícula, C_p es el calor específico del polvo y L_F es el calor latente de fusión. En esta aproximación no se considera el calor asociado a cambios de fase cristalina del material pues su magnitud es mucho menor que el calor específico o el calor latente de fusión. En esta aproximación tampoco se tiene en cuenta el calor de vaporización del agua. Primero porque el grosor de la capa de vapor de agua que rodea las partículas es aproximadamente 10 μm , lo que significa que la cantidad de agua evaporada es muy pequeña.

Aplicando la ley de la conservación de la energía, $Q_{in} = Q_{out}$ se obtiene la siguiente expresión (5):

$$(5) \quad \dot{T} = \frac{\Delta T}{t} = \frac{8h\Delta T^2}{\rho D(C_p\Delta T + L_F)}$$

Considerando $\Delta T \approx 2000$ °C (ya que las partículas alcanzaron durante la proyección temperaturas en torno a los 3000 °C y son enfriadas hasta los 1000 °C temperatura por debajo de la cual no se observan fenómenos de cristalización o cambio de fase de las especies en juego) y que los valores típicos para convección forzada, como sería nuestro caso (velocidad de las partículas ~ 50 m/s), el h de 25 - 250 W/m²K y para partículas de tamaño entre 20 - 100 μm y los valores de velocidad de enfriamiento según calculados por Zhou y col. [32] para partículas de ZrO₂ (Y₂O₃)-Al₂O₃, se encuentran entre 10³ - 10⁴ °C/s. En nuestro caso obtuvimos velocidades de 3299 y 3057 K/s para los polvos de M100 y M50, respectivamente. Estas velocidades de enfriamiento son menores que las que se producen cuando los mismos materiales son proyectados sobre superficies frías ($\sim 10^6$ °C/s), esto es sobre sustratos [32, 34-35]. Sin embargo, las velocidades de enfriamiento de los polvos son lo suficientemente altas como para conservar el estado parcialmente amorfo de las partículas.

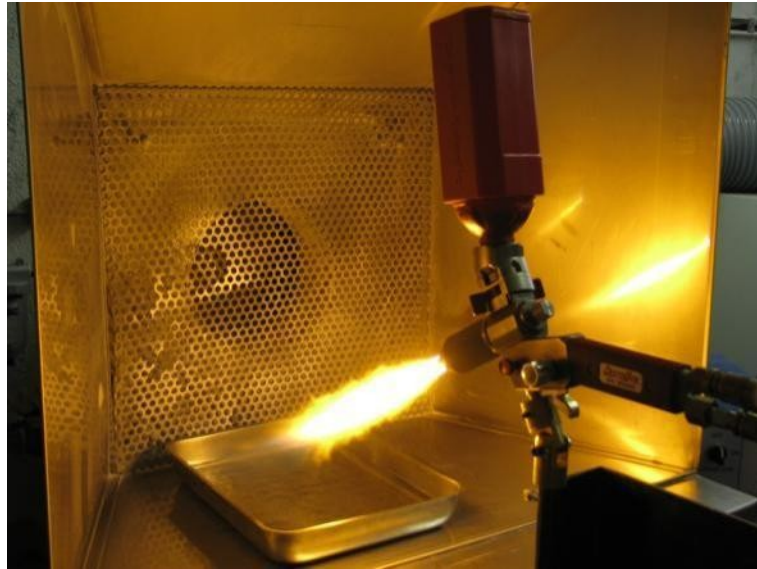


Fig. 2. 26. – Esquema del proceso de proyección por llama sobre agua de los polvos atomizados.

El principal inconveniente del proceso es su bajo rendimiento $\approx 45\%$ (frente al 80% del rendimiento del proceso de secado por atomización). Este es debido a la volatilización de parte del material (partículas más pequeñas) durante el proceso de proyección.

En la Fig. 2. 27, se observan los aglomerados perfectamente esféricos obtenidos para las diferentes composiciones. Como se puede apreciar los aglomerados son compactos y prácticamente densos. En la composición M50FS se detectan cristalizaciones superficiales en algunas partículas, con formas dendríticas típicas de nucleaciones de cristales en un fundido enfriado rápidamente [36], como ocurre en este caso al ser proyectados sobre agua.

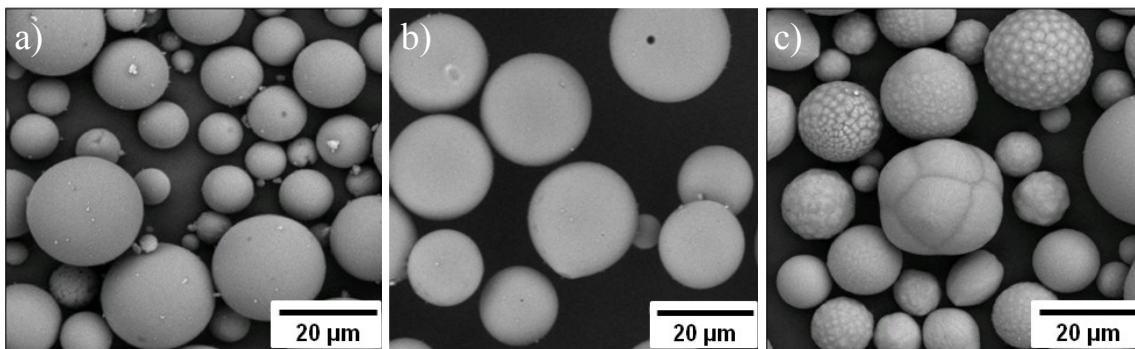


Fig. 2. 27. – Micrografías de los polvos esferizados mediante proyección térmica para las composiciones: a) M100FS, b) M75FS y c) M50FS.

Los aglomerados con tamaños superiores a $\approx 70\ \mu\text{m}$ presentan fusión parcial (infundidos) (Fig. 2. 28a). Otro efecto común es la fusión entre varios aglomerados pequeños, como se muestra en la Fig. 2. 28b).

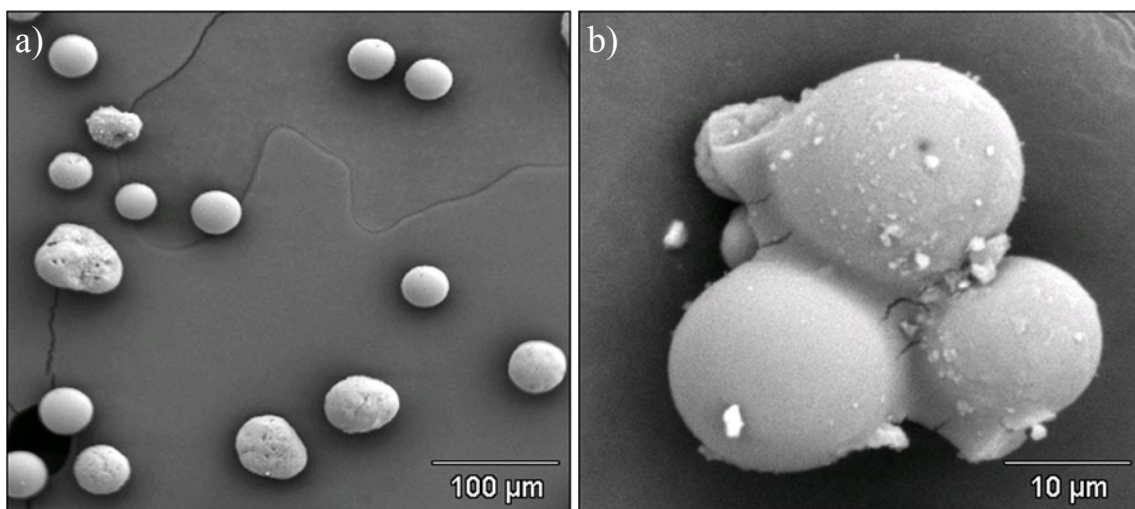


Fig. 2. 28. –Micrografías de aglomerados esferizados de la composición M100FS donde se ven: a) infundidos y b) fusión de varios aglomerados.

Las distribuciones de tamaños de las composiciones M100FS, M75FS y M50FS esferizadas presentan un rango de 0.2 a $90\ \mu\text{m}$ (Fig. 2. 29a) con tamaños medios de 30, 28 y 27, respectivamente. Todos los polvos obtenidos por este proceso fueron tamizados por $63\ \mu\text{m}$ para eliminar los infundidos.

En la Fig. 2. 29b) se puede observar las distribuciones de tamaños de los aglomerados M100FS comparando con la obtenida por atomización, M100. Ambas son

bastantes similares, se pueden considerar distribuciones monomodales con un rango de 10 a 100 μm , excepto en la fracción fina que es inferior en el M100FS probablemente por efectos de vaporización en la llama.

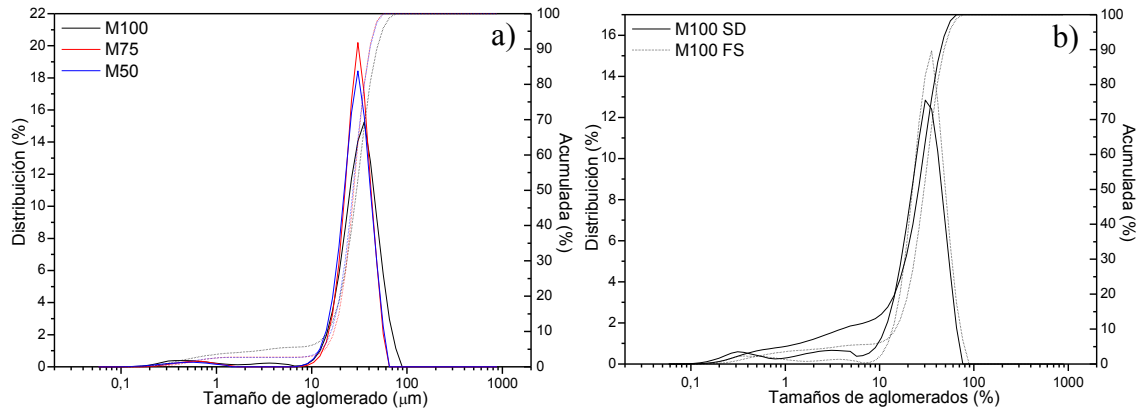


Fig. 2. 29. – Comparación de las distribuciones de tamaños: a) composiciones M100, M75 y M50 esferizadas y b) atomizados y esferizados de M100.

Cabía esperar una reducción del tamaño de partícula debido a una contracción isométrica del polvo SD dada por la fusión de este en la llama. El hecho de que esta reducción no se produzca puede ser debido a que las partículas de tamaño pequeño se vaporizan en la llama o se fusionan creando aglomerados mayores (Fig. 2. 28b). Por otro lado se puede observar la presencia de agujeros en la superficie de los aglomerados esferizados probablemente causados por la salida violenta de los gases ocluidos durante la fusión de las partículas (Fig. 2. 30 y detalle). De esta forma, es posible que al calentar y enfriar rápidamente se queden ocluidos gases en el aglomerado, evitando la libre contracción de la partícula.

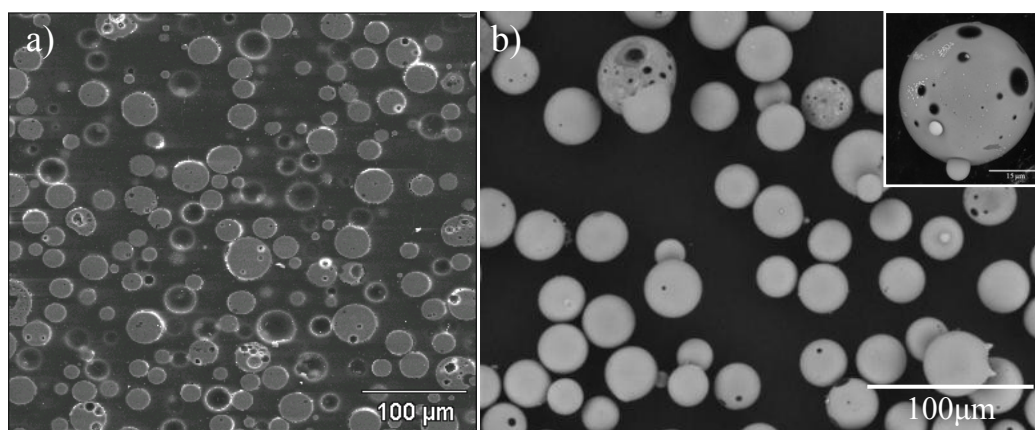


Fig. 2. 30. –Micrografía de los aglomerados esferizados: a) embutidos y pulidos de la composición M100FS y b) esferizados de la composición M75FS.

Los cocientes de Hausner de los polvos esferizados se muestran en la Tabla 2. 9 y poseen valores muy cercanos a 1. Este método de aglomeración produjo el polvo con las mejores condiciones de fluidez, debido a su forma esférica y su densidad.

Tabla 2. 9. – ρ_{real} , ρ_{vibrada} y valores de cociente de Hausner de las composiciones M100FS, M75FS y M50FS esferizadas.

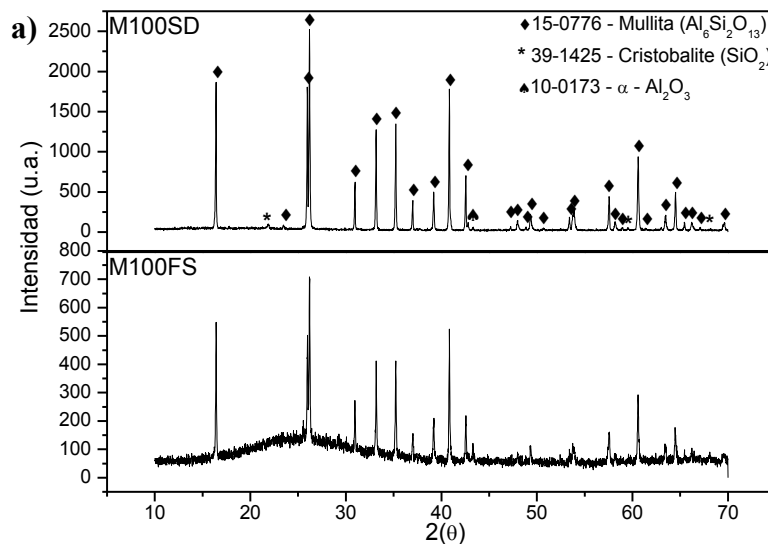
	$\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{vibrada}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Hr
M100 FS	4.09	4.62	1.13
M75 FS	4.74	5.21	1.1
M50 FS	3.56	3.64	1.02

Dadas las elevadas temperaturas del proceso de proyección, se realizaron análisis de difracción de rayos-x en los polvos esferizados (M100, M75 y M50) para comprobar si se habían producido cambios cristalográficos comparados con los polvos originales. En la Fig. 2. 31 se muestran los difractogramas obtenidos para las tres composiciones. En general, se observó una reducción de la intensidad de los picos de difracción en relación a los atomizados originales (SD). El difractograma del polvo M100FS muestra una disminución en intensidad de los picos de mullita y la aparición de una banda ancha centrada en $\approx 26^\circ$ (2θ) lo que indica la presencia de una cantidad considerable de fase amorfa.

El difractograma de los polvos M75FS (Fig. 2. 31b) evidencia que estos son prácticamente amorfos, destacándose un pequeño pico $\approx 30^\circ$ (2θ) que corresponde al pico principal de difracción de la fase t-ZrO₂ (101). El elevado grado de amorfización de esta composición puede ser explicado recurriendo al diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, (Fig. 2. 32). En él están localizadas las composiciones M100, M75 y M50, comprobándose que la composición M75 es la más próxima al punto eutéctico del sistema.

En el difractograma de los polvos M50FS (Fig. 2. 31c) se ve que la intensidad de los picos de t-ZrO₂ se mantiene igual, sin embargo se definen los dobletes de 35° , 50° y 60° de la fase tetragonal y no se detectan picos de la fase mullita ni de la circona monoclinica (m-ZrO₂).

El hecho de que la fase monoclinica no se detecte puede deberse a que durante la proyección los polvos están sujetos a velocidades de calentamiento y enfriamiento como se mostró anteriormente muy elevadas (10^4 °C/s), que impiden la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica de las partículas de ZrO₂ [36-37] prevaleciendo la fase tetragonal, además del hecho de ser una ZrO₂ estabilizada.



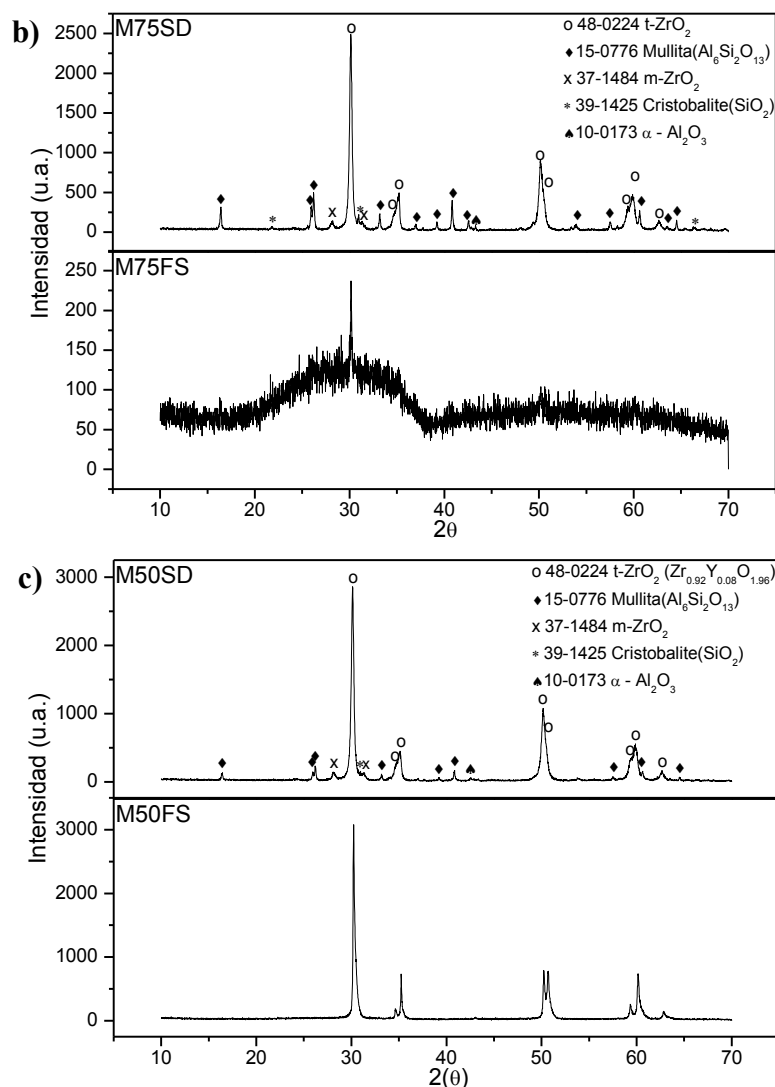


Fig. 2. 31. - Difractogramas de Rayos-X de los polvos atomizados (SD) y proyectados (FS) para las distintas composiciones: a) M100, b) M75 y c) M50.

Analizando el diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, (Fig. 2. 32), se puede ver que las composiciones M75 y M50 están situadas sobre la línea de compatibilidad (Al₆Si₂O₁₃ - ZrO₂) y en el campo primario cristalización de ZrO₂. La composición M100, al ser mullita pura (Al₆Si₂O₁₃), tiene una temperatura de fusión de $\approx 1840^\circ\text{C}$, mientras que la de ZrO₂ es de $\approx 2700^\circ\text{C}$. La composición M75 al enfriar forma los primeros cristales a $\approx 1875^\circ\text{C}$, temperatura cercana a la del eutéctico (Al₆Si₂O₁₃ - ZrO₂) $\approx 1750^\circ\text{C}$. La temperatura de formación de los primeros cristales de ZrO₂ en la composición M50 está alrededor de 2240°C . Por tanto, la composición M50 es más refractaria que la M75.

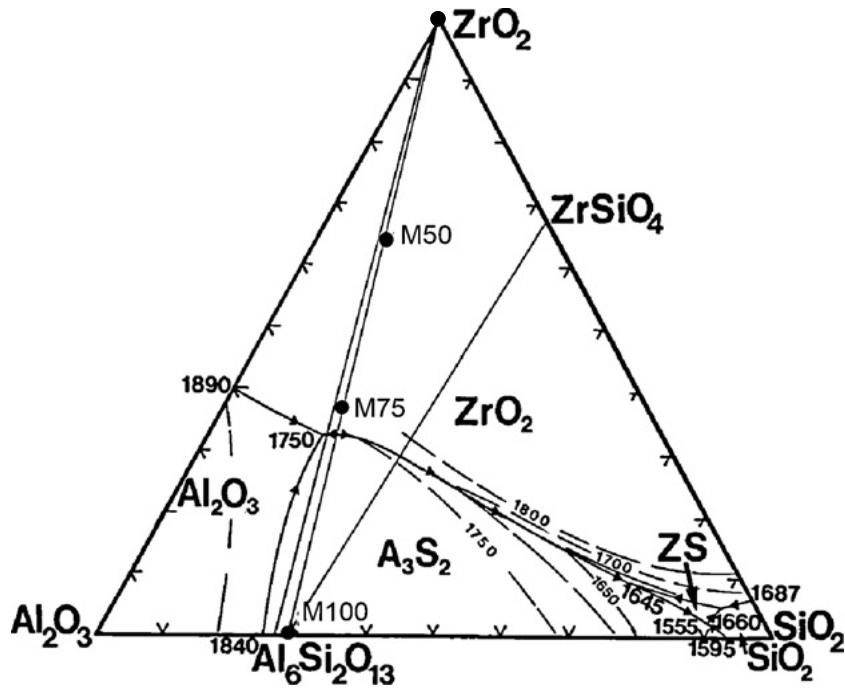


Fig. 2. 32. - Diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [38]. Las composiciones de la Tabla 3, están localizadas en el diagrama por puntos negros.

La termodinámica de equilibrio de fases establece que la composición eutéctica se funde completamente cuando se alcanza la temperatura eutéctica y por el contrario, al enfriar, la cristalización se produce a esta temperatura. Por lo tanto, las composiciones cercanas a la composición eutéctica serán más propensas a experimentar la fusión completa durante el corto tiempo de vuelo del proceso de proyección térmica (≈ 2.8 ms), aunque en este caso las tres composiciones funden debido a las altas temperaturas alcanzadas por las mismas durante el proceso de proyección térmica.

Dado que la proyección térmica de estas composiciones da lugar a diferentes grados de amorfización de las mismas, se procedió a realizar un estudio más detallado de este proceso. Se intentó cuantificar el grado de cristalinidad de las composiciones cuando son proyectadas como recubrimientos y predecir el mecanismo de cristalización que tiene lugar a las temperaturas de trabajo de los mismos.

2.3. Estudio de cristalinidad de los polvos obtenidos por proyección térmica por llama

Como se ha visto, las composiciones M100, M75 y M50 se amorfizan en distinto grado después de la proyección térmica [39]. Por tanto, conocer las fases que se producen y el mecanismo de cristalización presenta un interés básico, que puede ser útil para la posterior proyección térmica de los recubrimientos. Además se presenta un método que permite estimar de forma simple el contenido de fase amorfa en las partículas proyectadas, que pueda ser utilizado también en estos recubrimientos.

2.3.1. Análisis del proceso de cristalización en aglomerados obtenidos por proyección térmica

Tal como se había visto en apartados anteriores, los difractogramas de DRX de los polvos proyectados (Fig. 2. 31) presentan bandas amorfas y ausencia de picos de la fase de mullita en los compuestos M75 y M50.

Por otra parte, el termograma de la composición M100 (Fig. 2. 33a) muestra un fuerte pico exotérmico a 999 °C característico de procesos de cristalización en compuestos silico-aluminosos ($T \approx 980$ °C) [40]. Este pico ha sido objeto de gran cantidad de trabajos, y ha sido alternativamente asociado a la formación de la espinela de Al-Si, de γ -Al₂O₃ y de una pseudo-mullita [41-42]. Los estudios más recientes sugieren que la historia térmica de compuestos Al₂O₃-SiO₂, sean geles o fundidos, y su grado de homogenización determinan las etapas de cristalización de mullita y la aparición o no de picos adicionales a mayor temperatura [43-44].

En las composiciones de M75 y M50 (Fig. 2. 33) el pico exotérmico de 999 °C es menos intenso que en la M100 y se desplaza ligeramente a temperaturas más bajas ensanchándose al mismo tiempo. Los ATD de M75 y M50 presentan un segundo pico exotérmico, menos intenso, a 1244 y 1184 °C, respectivamente. Este pico también se asocia a una segunda cristalización de la mullita [40]; en este caso probablemente propiciada por la presencia de átomos de Zr en el fundido, lo que disminuiría el grado de polimerización de la red de Al-Si retardando su cristalización [45]. Por otro lado, no se

observo una relación directa entre la proporción de mullita en cada una de las composiciones con los valores de energía de los picos exotérmicos o con la intensidad de los mismos.

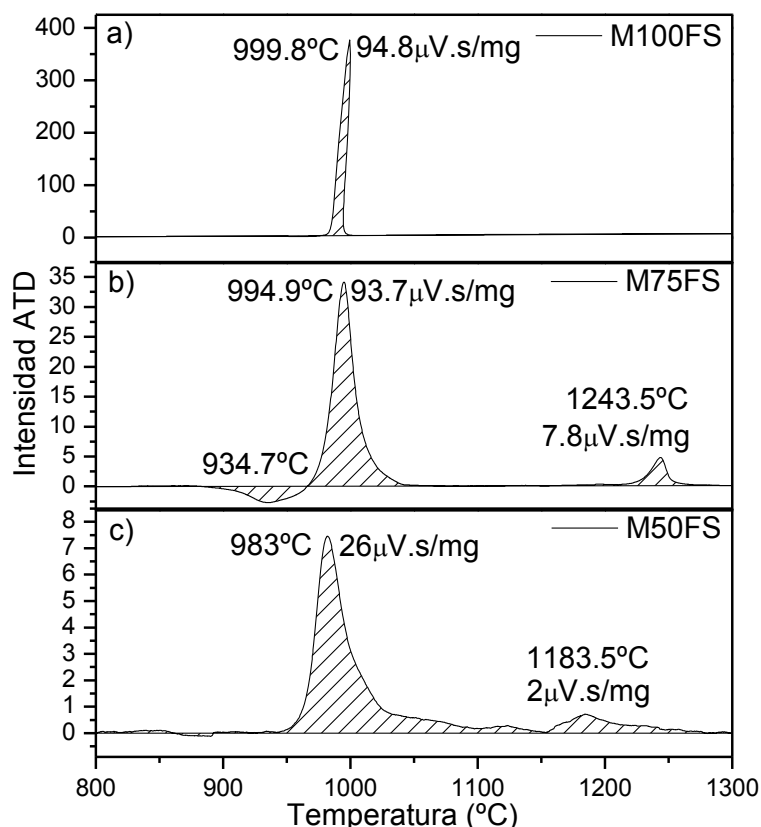


Fig. 2. 33. – Termogramas de (ATD) de las tres composiciones a) M100, b) M75, c) M50 y valores de integración de las áreas correspondientes a los picos detectados.

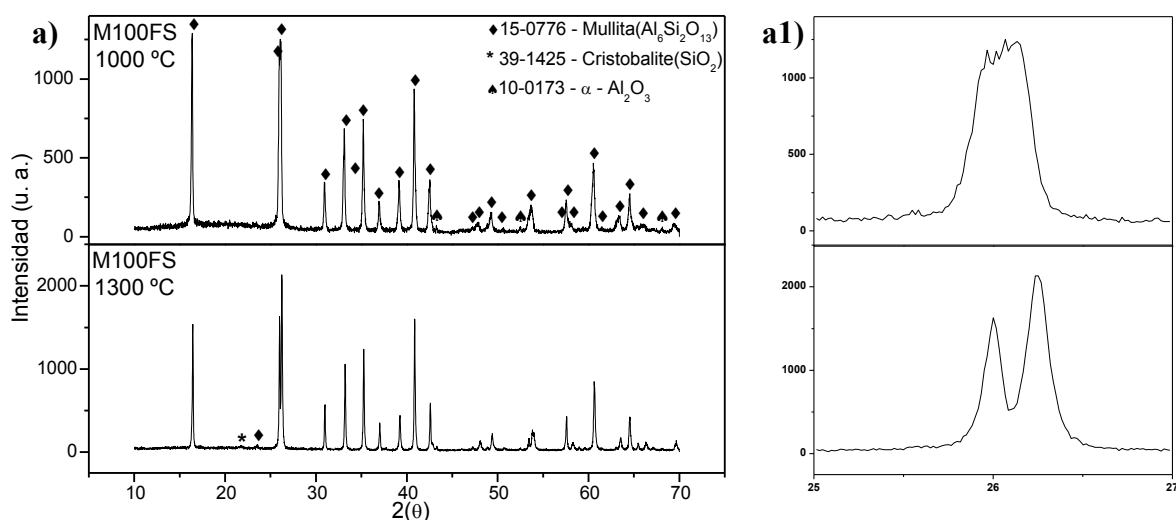
Para comprobar si dichos picos exotérmicos corresponden con los procesos de cristalización asumidos, se han realizado diferentes tratamientos térmicos, durante 1 hora, a temperaturas ligeramente superiores (1000 y 1300 °C) a la del evento exotérmico obteniéndose los espectros de DRX que se muestran en la Fig. 2. 34.

Después del tratamiento a 1000 °C de la M100, Fig. 2. 34a), no se detecta la banda amorfa como se observó en la composición según proyectada Fig. 2. 31a). La intensidad del pico de $16^\circ 2(\theta)$ es máxima, incluso mayor que la del doblete de $26^\circ (2\theta)$ que a esta temperatura no está totalmente definido (como se puede ver en el diagrama ampliado en esa zona). Johnson [44] verificó, en vidrios fundidos de mullita tratados térmicamente a temperaturas <1200 °C, que la cristalización de mullita suele estar precedida de la

formación de una fase transicional pseudo-tetragonal asociada a la ausencia de doblete. Después del tratamiento a 1300 °C (Fig. 2. 34a1) ya se observa un doblete totalmente definido, que confirma la presencia de la fase ortorrómbica de mullita.

En comparación con la Fig. 2. 31b), la composición M75FS tratada a 1000 °C (Fig. 2. 34b) no presenta la banda amorfa y los picos de las fases t-ZrO₂ y mullita se presentan más definidos pero anchos y con baja intensidad. Tras el tratamiento térmico a 1300 °C los picos de mullita están bien definidos y se nota un aumento de intensidad y estrechamiento de todos los picos asociados a la t-ZrO₂.

En la composición M50 (Fig. 2. 34c) a 1000 °C no se verifican grandes cambios respecto al difractograma según proyectado, únicamente se observan los picos de la fase t-ZrO₂. Solo después del tratamiento a 1300 °C se detectan picos estrechos de mullita con alta intensidad. Por tanto, las composiciones M75 y M50 solo están completamente cristalizadas tras el tratamiento térmico a 1300 °C durante 1 h. Este estudio verifica lo comentado anteriormente; la presencia de átomos de Zr en la mullita amorfa disminuye el grado de polimerización de la estructura Al-O-Si y la homogeneidad a nivel atómico lo que desplaza la temperatura de nucleación de la mullita de 1000 °C a ~1280 °C [40, 44, 46].



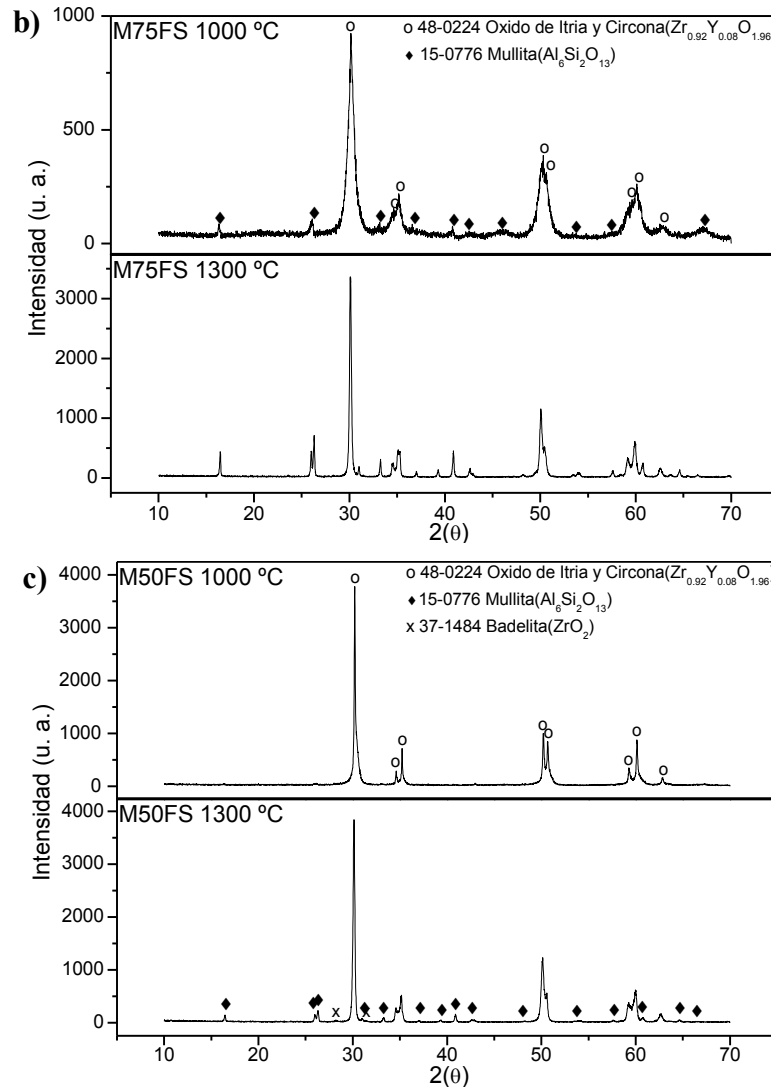


Fig. 2. 34. – Difractogramas de Rayos-x de todas las composiciones a) M100, b) M75 y c) M50 tratadas térmicamente a 1000 °C y 1300 °C. Detalle del doblete a 26° (2θ) de la mullita a1).

Los cambios de textura en la superficie de las partículas con los tratamientos térmicos se siguieron con MEB. En la serie de micrografías de la Fig. 2. 35 se presentan las microestructuras de la superficie de los aglomerados de M100 y M75 según proyectados y tratados a 1000 °C y 1300 °C, para su comparación.

La M100 (Fig. 2. 35a) muestra un aspecto continuo y homogéneo con pequeños cristalitas de mullita. Cuando se trata a 1000 °C (Fig. 2. 35b) se observa el crecimiento de núcleos de ~50 nm en la fase continua y a 1300 °C (Fig. 2. 35c) se observan granos de mayor tamaño y porosidad residual.

Las partículas de M75 (Fig. 2. 35d) también muestran una fase continua con pocos núcleos nanométricos, en menor cantidad que en la M100. A 1000 °C, (Fig. 2. 35e), los núcleos han crecido formando granos bien definidos y porosidad intragranular. A 1300 °C, Fig. 2. 35f), se observan dos tipos de granos de distinto contraste gris, con tamaños de ~200 nm, distribuidos homogéneamente que deben corresponder a ambas fases.

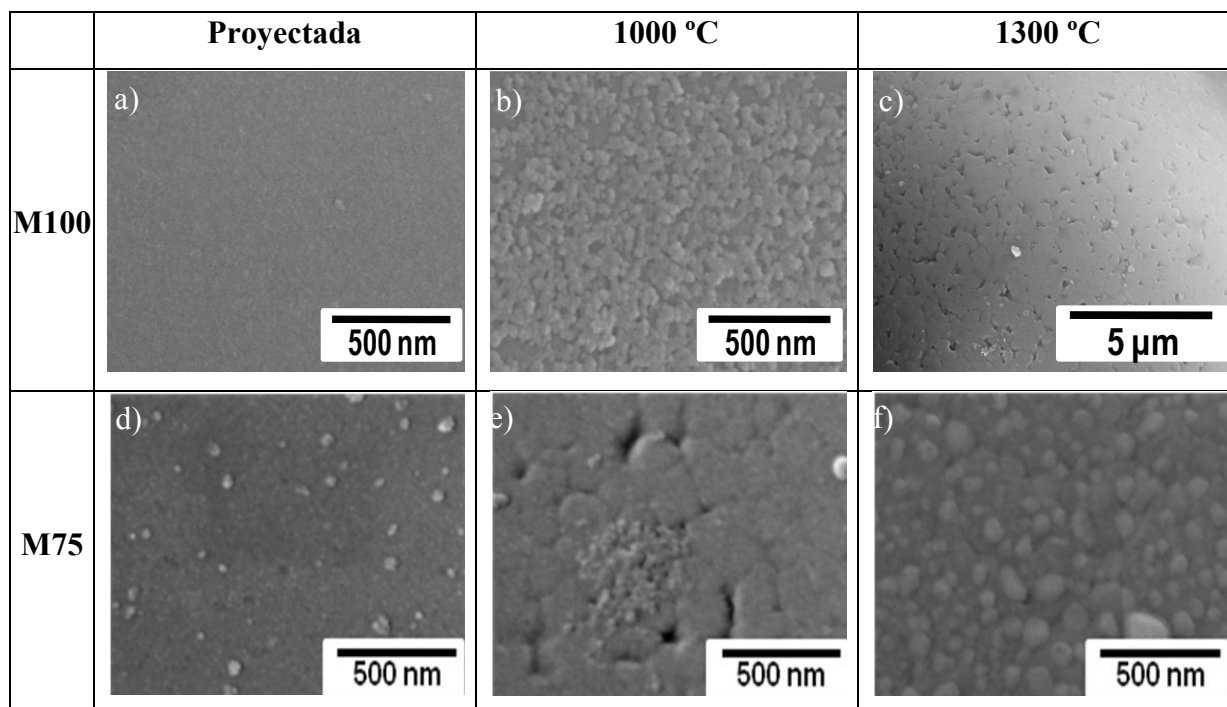


Fig. 2. 35. – Micrografías de las composiciones M100 [a) proyectada, b) tratada a 1000 °C y c) tratada a 1300 °C] y M75 [d) proyectada, e) tratada a 1000 °C y f) tratada a 1300 °C].

Finalmente en la Fig. 2. 36, se muestran las micrografías de las partículas de M50 proyectadas y tratadas térmicamente, que son marcadamente diferentes a las anteriores. Según proyectada, la composición M50 (Fig. 2. 36a), muestra cristalización masiva de ZrO₂ con formas dendríticas regulares de (~5 μm) y una fase continua alrededor de estos cristales, (Fig. 2. 36d). Con el tratamiento a 1000 °C (Fig. 2. 36b, Fig. 2. 36e) esta fase continua comienza a revelar alguna estructura y a 1300 °C (Fig. 2. 36c, Fig. 2. 36f) se detectan pequeños cristales (~50 nm) similares a los de M75, probablemente de mullita.

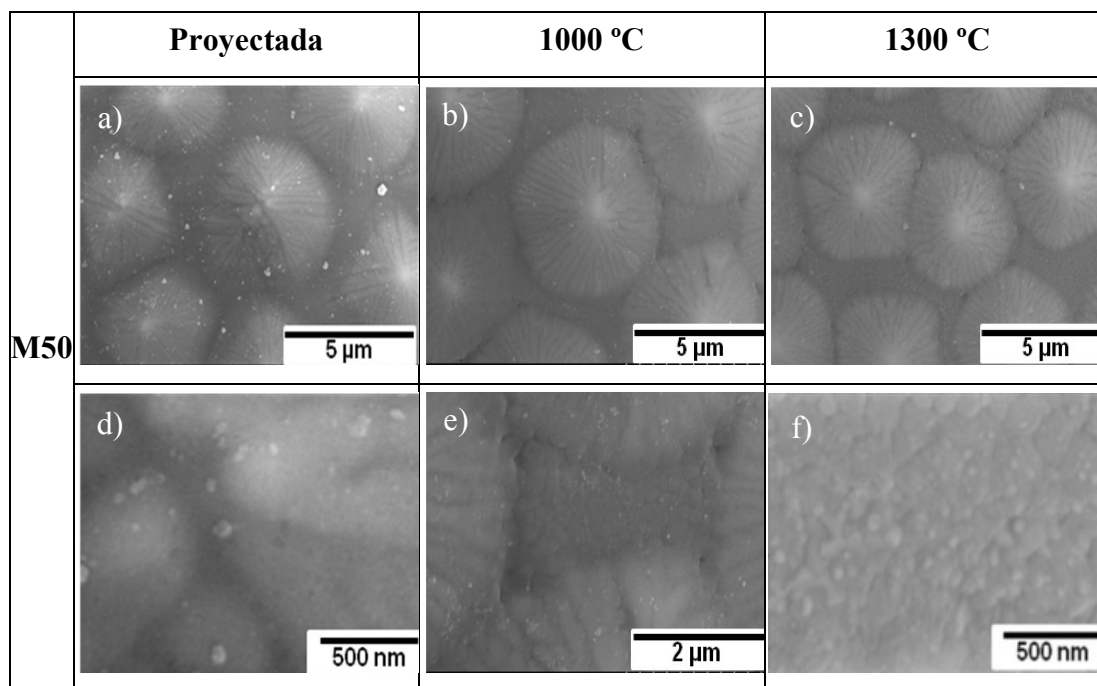


Fig. 2. 36. – Micrografías de la muestra M50 a distintas magnificaciones [a) y d) según proyectadas, b) y e) tratadas térmicamente a 1000 °C y c) y f) tratada a 1300 °C].

Para comprobar si esta textura de la M50 es solo superficial, las partículas de M50 se embutieron y pulieron. En la (Fig. 2. 37) se presentan micrografías a distintos aumentos donde se puede observar la extensión de las estructuras dendríticas hacia su interior. Las diferencias que se observan en cuanto al tamaño y distribución de las cristalizaciones pueden ser debidas al tamaño y heterogeneidades en el aglomerado y, más probablemente, a la particular localización del aglomerado durante su vuelo en la llama de proyección, pues hay un gradiente térmico entre el centro y el borde de la llama.

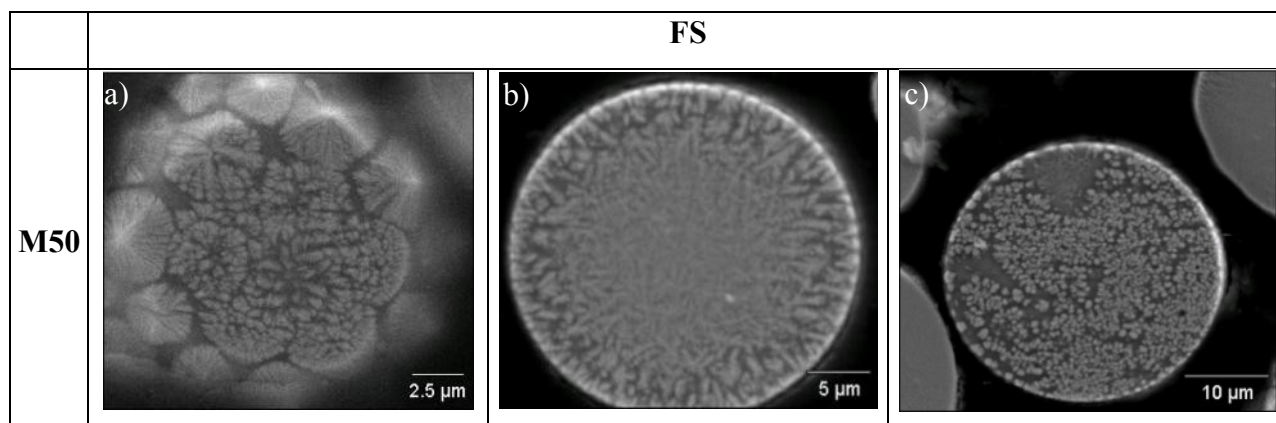


Fig. 2. 37. – Micrografías de la sección de los polvos esferizados.

2.4. Cuantificación de la fase cristalina en esferizados y recubrimientos

Para tener una apreciación de la cantidad de fase cristalina que se forma a cada temperatura de tratamiento, se ha definido un índice de cristalinidad (I.C.) según la siguiente expresión (6):

$$(6) \quad I.C. = \frac{Area_{picos}}{Area_{total}} \times 100$$

Es decir, la relación entre el área de todos los picos del diagrama de DRX, dividida por el área total del diagrama incluyendo el fondo. Se seleccionó la zona de 20 a 40° (2θ) por ser la más representativa para las fases de mullita y ZrO₂. El área de los picos se determinó por integración del difractograma, restando la línea base, y utilizando un ajuste Lorentziano para los picos. Calculando el índice para cada composición, a las distintas temperaturas, se puede obtener una relación entre el contenido de fase amorfa y cristalina en función del tratamiento térmico. El I.C. se normalizó al obtenido para las composiciones tratadas a 1300 °C, que eran totalmente cristalinas. En la Fig. 2. 38, está representado el I.C. normalizado, de las tres composiciones, en función del tratamiento térmico.

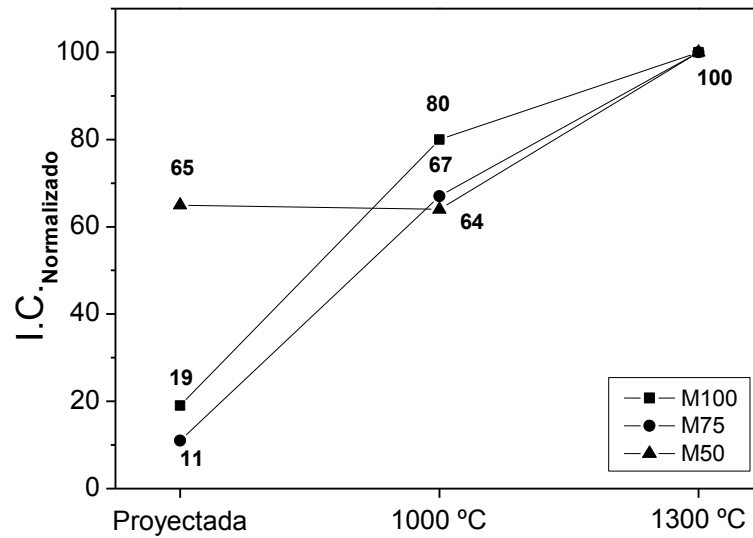


Fig. 2. 38. – Índice de cristalinidad (I.C.) normalizado obtenido para los distintos tratamientos térmicos y las tres composiciones M100, M75 y M5. Las líneas de unión solo se dibujan como ayuda visual.

El primer efecto observado es el aumento del I.C. para todas las composiciones. M100 incrementa su cristalinidad en un 81% después del tratamiento térmico a 1300 °C. El primer tramo (RT-1000 °C) está asociado a la cristalización de la mullita en la fase transicional pseudo-tetragonal y el segundo (1000 °C-1300 °C) a la fase estable ortorrómbica.

En el caso de los materiales compuestos de mullita / ZrO_2 para tener una apreciación de cuál de las fases ha cristalizado preferentemente después de cada tratamiento térmico, se relacionó el área de los picos de difracción de cada una de las fases ($A_{mullita} / A_{ZrO_2}$) (Tabla 2. 10).

Tabla 2. 10. – Relación entre el área de picos de la fase de mullita y la fase de ZrO_2 para las mezclas originales, proyectadas y tratadas térmicamente.

$A_{mullita} / A_{ZrO_2}$	M50	M75
Atomizado	0.07	0.20
Proyectado	0	0
1000 °C	0	0.02
1300 °C	0.07	0.31

La composición M50 en el primer tramo (Fig. 2. 38) no presenta aumento del índice, pues tras la proyección y el primer tratamiento no se detectaron picos de mullita (Fig. 2. 31 y Fig. 2. 34c), por eso la relación de áreas mostrada en la Tabla 9 es cero. En el segundo tramo se observa el aumento del índice debido a la total cristalización de esta composición, principalmente de la mullita (Fig. 2. 34c).

En la composición M75 el aumento del índice es similar al de la composición M100. El difractograma de la composición M75 después de proyectada (Fig. 2. 31b) indica que el único pico presente es el de la fase de ZrO_2 y se vuelve a confirmar que la mullita completa su cristalización a 1300 °C.

Sabiendo que los picos exotérmicos observados en los ATD (Fig. 2. 33) están relacionados con la energía de cristalización y el aumento del índice de cristalinidad, se representaron los valores de las áreas integradas de los picos exotérmicos frente a la variación del índice de cristalinidad ($\Delta\text{I.C.}_{\text{Norm.}}$) de las tres composiciones (M100, M75 y M50). $\Delta\text{I.C.}_{\text{Norm}}$ se define como la diferencia entre el I.C. normalizado a 1300 °C (100) y el I.C. normalizado según proyectado (Fig. 38) $\Delta\text{I.C.}_{\text{Norm}} = 100 - \text{I.C.}_{\text{Norm}}$. Se observa que estos dos parámetros guardan una relación lineal. Por tanto, realizando un simple ATD del material de mullita o mullita/ ZrO_2 se puede estimar su grado de cristalinidad.

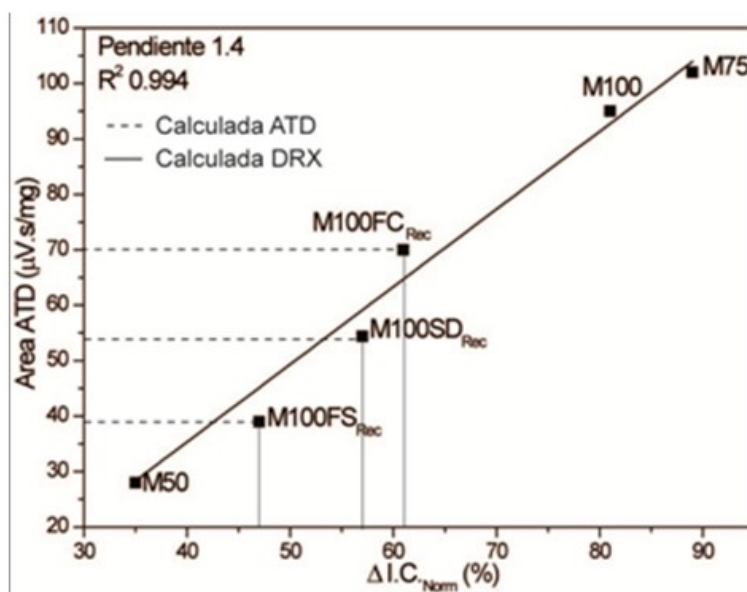


Fig. 2. 39. - Gráfico de correlación entre la energía exotérmica involucrada y el incremento del índice de cristalinidad.

Para ver la validez de esta correlación para recubrimientos, se analizaron tres recubrimientos de mullita proyectados por plasma sobre sustratos de SiC a partir de los polvos atomizados ($M100SD_{Rec}$), esferizados por llama ($M100FS_{Rec}$) y utilizando mullita comercial procesada por fusión y trituración (fused and crushed, FC), ($M100FC_{Rec}$) *Mullite #1020*, (Saint-Gobain, EEUU).

Las condiciones de proyección por plasma se muestran en la (Tabla 2. 11). La temperatura y velocidad de las partículas en vuelo fueron determinadas utilizando el sistema de diagnostico *DPV 2000 (Tecnar Automation, Canadá)* (Anexo I), la distancia de proyección y de medida fue de 10 cm [47]. El caudal de gas fue de 280 (l/m) y la tasa de alimentación de 10 (g/m). Se utilizaron dos diámetros de boquillas, una de 0.8 cm para los polvos de atomizados, que imprimía mayor velocidad de proyección y 1.27 cm para los esferizados y comerciales. Se emplearon distintas proporciones de argón y nitrógeno. Para los polvos atomizados se utilizó una proporción rica en argón y para los demás se utilizó una proporción rica en nitrógeno. El plasma rico en argón induce mayor velocidad y menor temperatura a las partículas [48].

Tabla 2. 11 – Parámetros de proyección y datos de temperatura y velocidad de las partículas en vuelo.

	Plasma Gas (%)				
Polvo	Ar	N₂	H₂	Temperatura (°C)	Velocidad (m/s)
SD	80	10	10	2120±321	760±117
FS	45	45	10	2622±212	566±79
FC				2601±175	442±62

En la Fig. 2. 40 se muestra un corte transversal de los recubrimientos obtenidos. Los recubrimientos $M100SD_{Rec}$, MFC_{Rec} presentan porosidad más fina que el recubrimiento $M100FS_{Rec}$.

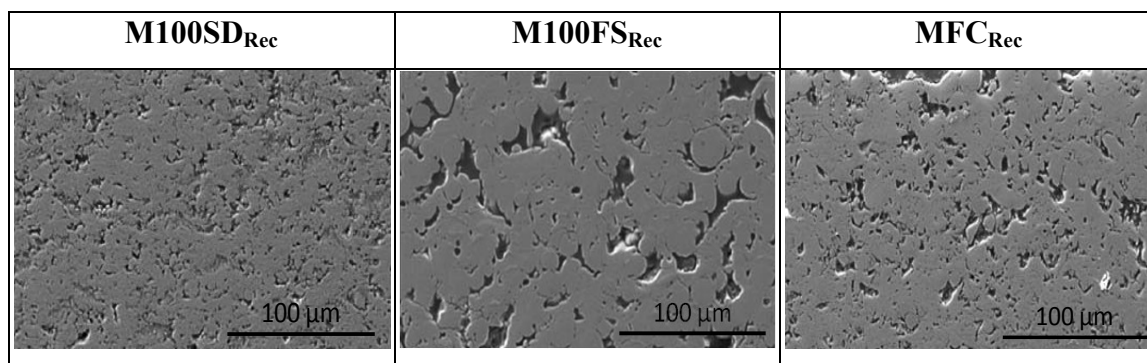


Fig. 2. 40. – Micrografías de los recubrimientos, M100SD_{Rec}, M100FS_{Rec} y MFC_{Rec}.

Se realizaron DRX en la superficie de los recubrimientos M100SD_{Rec}, M100FS_{Rec} y M100FC_{Rec} (Fig. 2. 41). El difractograma de M100FS_{Rec} presenta una banda entre 20-30° (2θ) de menor intensidad que la del recubrimiento M100SD_{Rec}. A partir de los difractogramas se calculó el incremento del índice de cristalinidad ΔI.C. tal como se definió anteriormente obteniendo un 57% para el M100SD_{Rec}, un 47% para M100FS_{Rec} y un 61% para el M100FC_{Rec}.

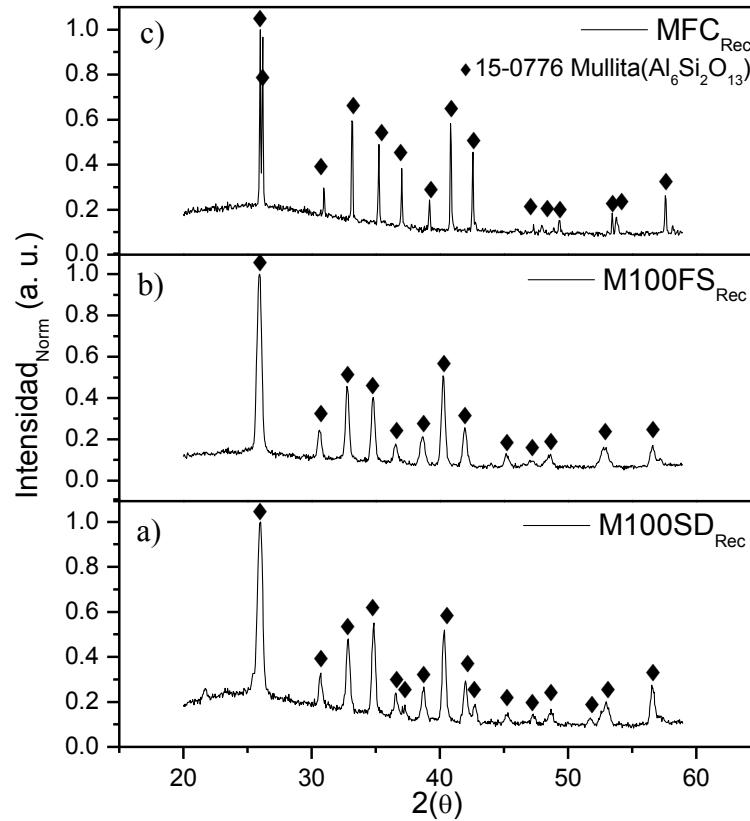


Fig. 2. 41. – Difractogramas de DRX de los recubrimientos: a) M100SD_{Rec}, b) M100FS_{Rec} y c) M100FC_{Rec}.

Por otro lado se realizaron ATD de pequeñas muestras (≈ 50 mg) tomadas de los tres recubrimientos. Los termogramas (Fig. 2. 42) muestran que los recubrimientos proyectados a partir de los polvos M100SD y M100FS presentan un pico exotérmico de baja intensidad y ancho, alrededor de los 1000 °C mientras que el termograma del recubrimiento M100FC_{Rec} presenta un pico muy intenso y estrecho. Los valores de las áreas integradas y de $\Delta I.C_{Norm}$ de los recubrimientos se localizaron en la Fig. 2. 39. Los puntos asociados a estos valores fueron señalados por cuadrados negros y la respectiva leyenda de cada recubrimiento. Se puede observar que estos puntos no están sobre la recta de correlación. Esta desviación es de alrededor del 4 %, lo que puede estar influenciado por cierta orientación preferencial que se da en los recubrimientos proyectados térmicamente y que afectaría al cálculo de $\Delta I.C_{Norm}$. Los datos de la grafica nos muestran que el recubrimiento proyectado a partir del material comercial es, de los tres, el que contiene, según esta técnica, mayor cantidad de fase amorfa.

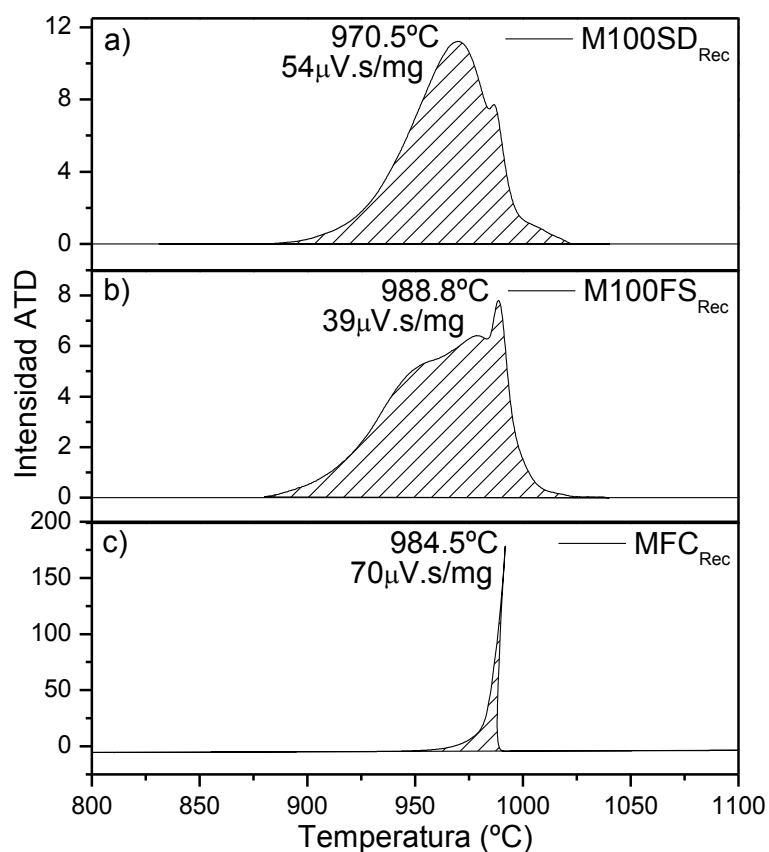


Fig. 2. 42. - Termogramas de (ATD) de los recubrimientos: a) M100SD_{Rec}, b) M100FS_{Rec} y c) MFC_{Rec} y valores de integración de las áreas correspondientes a los picos detectados.

Se verifica que este procedimiento permite estimar el contenido de fase amorfa utilizando simplemente la información que proporciona el ATD de los recubrimientos evitando tener que emplear técnicas más laboriosas por DRX en las que la orientación preferencial que se produce debido las estructuras laminares que forman los recubrimientos pueden llevar a resultados erróneos.

Con este estudio se demostró que los polvos de mullita procesados en este trabajo, a partir de polvos finos, producen recubrimientos con características cristalinas similares e incluso superiores a los polvos comerciales electrofundidos y molidos.

Bibliografía

1. Spitsberg, I. and J. Steibel, *Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004. **1**(4): p. 291-301.
2. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics*. 1993, THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE NATIONAL AERONAUTICS: USA.
3. Lee, K.N. and R.A. Miller, *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86-87**(PART 1): p. 142-148.
4. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering A, 2008. **485**(1-2): p. 182-193.
5. Toraya, H., M. Yoshimura, and S. Somiya, *Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(6).
6. Krogstad, J.A., et al., *Phase Stability of t'-Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings: Mechanistic Insights*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**: p. s168-s177.
7. Witz, G., et al., *Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 2935-2940.
8. Di Girolamo, G., et al., *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*. Ceramics International, 2010. **36**(8): p. 2273-2280.
9. Yasuda, K., Y. Goto, and H. Takeda, *Influence of Tetragonality on Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation during Hydrothermal Aging in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(5): p. 1037-1042.

10. Tsipas, S.A., *Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(1): p. 61-72.
11. Tsipas, S., et al., *The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(3): p. 370-376.
12. Schrijnemakers, A., et al., *Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of Al₂O₃-SiO₂ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(11): p. 2169-2175.
13. Cao, X.Q., et al., *Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(14-15): p. 2433-2439.
14. Rao, S.P., S.S. Tripathy, and A.M. Raichur, *Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **302**(1-3): p. 553-558.
15. Ferrari, B., A.J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, *Electrophoretic forming of Al₂O₃TY-TZP layered ceramics from aqueous suspensions*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(3): p. 487-499.
16. Barea, R., et al., *Fabrication of highly porous mullite materials*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(3): p. 777-779.
17. Silva Treviño, J., *Implementación de una metodología para la determinación de propiedades reológicas*, in *E. U. de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza*. 2010, Universidad de Zaragoza. p. 142.
18. López-López, E., C. Baudín, and R. Moreno, *Synthesis of zirconium titanate-based materials by colloidal filtration and reaction sintering*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008. **5**(4): p. 394-400.
19. Walker Jr, W.J., J.S. Reed, and S.K. Verma, *Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1711-1719.
20. Viswanathan, V., et al., *Role of spray drying of nanoagglomerates in morphology evolution in nanostructured APS coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(2): p. 379-386.

21. Bertrand, G., et al., *Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(1): p. 95-102.
22. Lukasiewicz, S.J., *Spray-Drying Ceramic Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(4): p. 617-624.
23. Tsetsekou, A., et al., *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: Spray-drying*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(4): p. 493-506.
24. Bannier, E., et al., *Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(2-3): p. 378-386.
25. Grey, R.O. and J.K. Beddow, *On the Hausner Ratio and its relationship to some properties of metal powders*. Powder Technology, 1969. **2**(6): p. 323-326.
26. Lima, R.S., A. Kucuk, and C.C. Berndt, *Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering A, 2002. **327**(2): p. 224-232.
27. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Toward highly sintering-resistant nanostructured ZrO₂-7wt.%Y₂O₃ coatings for TBC applications by employing differential sintering*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(5-6): p. 846-852.
28. Tang, X. and M.J. Pikal, *Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice*. Pharmaceutical Research, 2004. **21**(2): p. 191-200.
29. Moya, J.S. and M.I. Osendi, *Effect of ZrO₂ (ss) in mullite on the sintering and mechanical properties of mullite/ZrO₂ composites*. Journal of Materials Science Letters, 1983. **2**(10): p. 599-601.
30. García Granados, E.S., et al., *Procedimiento de obtención de material cerámico de aporte para técnicas de proyección térmica*, C.S.d.I.C. (CSIC), Editor. 2011: España. p. 31.
31. Cano, C., et al., *Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 3307-3313.
32. Zhou, X., et al., *Metastable phase formation in plasma-sprayed ZrO₂ (Y₂O₃)-Al₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1415-1420.

33. Incropera, F.P. and D.P. Dewitt, *Introduction to Heat Transfer: Iht : Introduction to Heat Transfer Set Only*. 1996: John Wiley & Sons Incorporated.
34. Rohan, P., et al., *Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying*. Ceramics International, 2004. **30**(4): p. 597-603.
35. Di Girolamo, G., et al., *Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1389-1395.
36. Chen, H., Y. Zeng, and C. Ding, *Microstructural characterization of plasma-sprayed nanostructured zirconia powders and coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(3): p. 491-497.
37. Harmsworth, P.D. and R. Stevens, *Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(3): p. 616-624.
38. Pena, P. and S. De Aza, *The zircon thermal behaviour: effect of impurities - Part I*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(1): p. 135-142.
39. Cano, C., et al., *Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(11): p. 2191-2197.
40. Yoldas, B.E., *Effect of ultrastructure on crystallization of mullite*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(24): p. 6667-6672.
41. Hoffman, D.W., R. Roy, and S. Komarneni, *DIPHASIC XEROGELS, A NEW CLASS OF MATERIALS: PHASES IN THE SYSTEM Al₂O₃-SiO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(7): p. 468-471.
42. Srikrishna, K., et al., *Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(1): p. 607-612.
43. Tkalcec, E., et al., *Crystallization kinetics of mullite from single-phase gel determined by isothermal differential scanning calorimetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **223**(1-2): p. 57-72.
44. Johnson, B.R., W.M. Kriven, and J. Schneider, *Crystal structure development during devitrification of quenched mullite*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(14): p. 2541-2562.
45. Garcia, E., et al., *Crystallization studies in mullite and mullite-YSZ beads*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(10): p. 2003-2008.

46. Takei, T., et al., *Crystallization kinetics of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses under non-isothermal conditions*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(14): p. 2487-2493.
47. Garcia, E., et al. *Mullite and mullite/ZrO₂-7wt%Y₂O₃ powders for thermal spraying of environmental barrier coatings*. 2009. Las Vegas, NV.
48. Marple, B.R., et al., *Yttria-Stabilized zirconia thermal barriers sprayed using N₂ - H₂ and Ar-H₂ plasmas: Influence of processing and heat treatment on coating properties*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(5-6): p. 791-797.

Capítulo 3. Recubrimientos multicapa obtenidos por proyección por plasma

3.1. Recubrimientos multicapa obtenidos por Proyección por Plasma Atmosférico (APS)

Para conseguir EBCs dentro del sistema mullita/ ZrO_2 con un comportamiento satisfactorio se optó por un desarrollo sistemático empezando por los diseños más simples (mono-capas) añadiendo capas de forma sucesiva hasta llegar a arquitecturas más complejas de cinco capas. Para la producción de estos recubrimientos se utilizaron los polvos de mullita y mullita/ ZrO_2 descritos en el Cap. 2, en concreto, se seleccionaron los polvos producidos por secado por atomización (SD) y granulación por congelación/secado por liofilización (FG). La técnica de esferización (FS), aunque producía polvos con morfología y fluidez óptimos, se descartó debido a su bajo rendimiento.

3.1.1. Proceso de proyección por plasma atmosférico (APS)

Se utilizó una pistola de proyección por plasma atmosférico (APS), Axial III, (Northwest Mettech, Canadá), con un diseño novedoso que permite la alimentación axial del polvo debido a que la disposición los tres ánodos y tres cátodos que forman el cuerpo de la pistola y están dispuestos con una separación angular de 120° alrededor del eje de la misma (Fig. 3. 1).

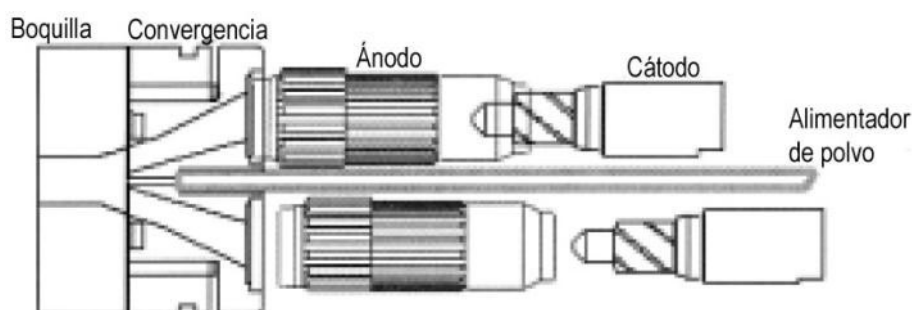


Fig. 3. 1. – Triple-plasma, alimentación-axial del polvo.

De esta forma los plasmas que se forman por la ionización de los gases debido a la diferencia de potencial que se crea en cada uno de ellos convergen en un punto que coincide con la zona de inyección del polvo. En este punto la combinación de plasma flujo de polvo se acelera a través de la boquilla, alcanzando velocidades superiores a dispositivos estándar de plasma (≈ 240 m/s) y próximas a las velocidades alcanzadas con HVOF (240 a 1220 m/s) [1]. Además, otra ventaja de este diseño es la reducción de la degradación de los componentes internos, ya que el flujo de plasmas convergentes permite que el polvo fluya a través de la boquilla sin tocarla. La Axial III puede operar utilizando argón o nitrógeno como gas primario pudiéndose utilizar también helio para aumentar la capacidad calorífica del plasma o hidrógeno que aumenta la velocidad del plasma debido a su baja masa [1].

El sistema de proyección por plasma cuenta con equipos que permiten el control del flujo de gases y polvo, además la pistola va montada sobre un brazo robótico que controla su movimiento para establecer los distintos parámetros de proyección y obtener recubrimientos de forma reproducible. En el caso de esta Tesis los recubrimientos fueron realizados en el Industrial Materials Institute (IMI) del National Research Council (NRC) de Canadá en el ámbito del proyecto de investigación conjunta CSIC-IMI en el que se inició esta tesis. Las condiciones de proyección (propiedad intelectual del IMI) se seleccionaron para mantener el sustrato a una temperatura que facilitase la máxima cristalización de los recubrimientos de mullita proyectados.

La microestructura de los recubrimientos producidos por proyección térmica está formada por el impacto continuo sobre el sustrato de partículas fundidas con un diámetro entre 5 y 50 μm formando los *splats* conjuntamente con poros interlamelares y globulares debido al contacto imperfecto entre los *splats* y partículas parcialmente fundidas. En algunos casos, también se pueden observar microgrietas dentro de los *splats* debido a la relajación de tensiones y en las fronteras de unión entre los *splats* [2].

3.2. Características de los recubrimientos obtenidos

En el Anexo I se detalla la preparación de las muestras para el análisis microestructural y composicional.

En la Tabla 3. 1 se muestran las referencias de todos los recubrimientos proyectados sobre los sustratos de α -SiC (2.1.1 Cap.2). Están clasificados según el número de capas que forman la estructura. En cada uno de ellos se indica las capas que lo componen, el espesor total del recubrimiento y de cada una de las capas que lo forman. En sus referencias aparece el número de capas que lo forman seguido de diferentes letras que completan la denominación. El sufijo “B” indica que esa estructura tiene una capa de anclaje de Si-m, “FG” significa que la capa de mullita ha sido proyectada a partir de polvo granulado por congelación y liofilizado, y “n” cuando la estructura tiene una capa superior de YSZ nano-estructurada [3].

Los espesores de los recubrimientos se encuentran, salvo el caso de las mono-capas, entre 150-400 μm y aumentan, de forma general, con el número de capas. El espesor total de las arquitecturas de tres o más capas se mantuvo dentro del rango de valores habituales en TBCs y EBCs [4] 200 - 500 μm . De esta forma, al aumentar el número de capas se disminuyó el espesor de cada capa manteniéndose siempre en torno a $100 \pm 50 \mu\text{m}$.

Tabla 3. 1 – Tabla resumen de los tipos de recubrimientos estudiados mostrando su referencia, arquitectura de capas, espesor total y espesor de cada capa

Referencia	Arquitectura	Espesor(μm)	Si-m(B)	M100FG	M100	M75	M50	n-YSZ
EBC1	M100	134 \pm 10			134 \pm 10			
EBC1FG	M100FG	70 \pm 10		70 \pm 10				
EBC2	M100/M75	163 \pm 10			90 \pm 8	74 \pm 8		
EBC2FG	M100FG/M75	150 \pm 10		53 \pm 15		105 \pm 13		
EBC3FG	M100FG/M75/M50	211 \pm 15		59 \pm 24		121 \pm 16	42 \pm 11	
EBC3BFGn	Si/M100FG/n-YSZ	336 \pm 30	86 \pm 21	104 \pm 24				159 \pm 25
EBC4Bn	Si/M75/M50/n-YSZ	335 \pm 40	74 \pm 28			111 \pm 21	45 \pm 12	95 \pm 32
EBC4BFGn	Si/M100FG/M50/n-YSZ	400 \pm 30	74 \pm 14	96 \pm 19			83 \pm 25	155 \pm 27
EBC5Bn	Si/M100/M75/M50/n-YSZ	369 \pm 40	72 \pm 30		97 \pm 20	58 \pm 16	49 \pm 14	92 \pm 34

En la Fig. 3. 2, se muestra en sección transversal las microestructuras de todos los recubrimientos enumerados en la Tabla 3. 1 según proyectados. Todos los recubrimientos

presentan buena adhesión al sustrato y también entre las capas que los componen. También se observa la presencia de grietas verticales regularmente espaciadas y no se detectan grietas horizontales.

En las Fig. 3. 2a y b, se muestran las mono-capas de mullita proyectadas a partir de polvo atomizado M100 (Fig. 3. 2a) y de polvo granulado por congelación M100FG (Fig. 3. 2b). Se puede apreciar como la capa M100 es más compacta y de mayor espesor que la M100FG. Esta última tiene una microestructura del tipo bi-modal compuesta por zonas de material fundido junto con otras zonas porosas formadas por los gránulos originales que no han llegado a fundir debido que el polvo de partida tiene mayor tamaño. Las arquitecturas bi-capa de composición M75 y M50, respectivamente, son bastante densas y se recogen en las Fig. 3. 2c, d y e. Los recubrimientos multicapa siguientes (Fig. 3. 2f, g, h e i) tienen una capa de anclaje de Si, que induce cierta ondulación al recubrimiento. Los efectos de ondulación/rugosidad dependen de la capacidad del plasma para fundir los polvos y depende también del tamaño medio de partícula, distribución y morfología [5]. Estas cuatro últimas arquitecturas poseen además una capa de n-YSZ que muestra una microestructura bi-modal como en el caso de la capa M100FG. La rugosidad/ondulación que genera este tipo de microestructuras con carácter bi-modal es superior que en las de los recubrimientos densos (Fig. 3. 2a, c y d). Se debe destacar que las características de cada capa son en general independientes de su disposición en el recubrimiento.

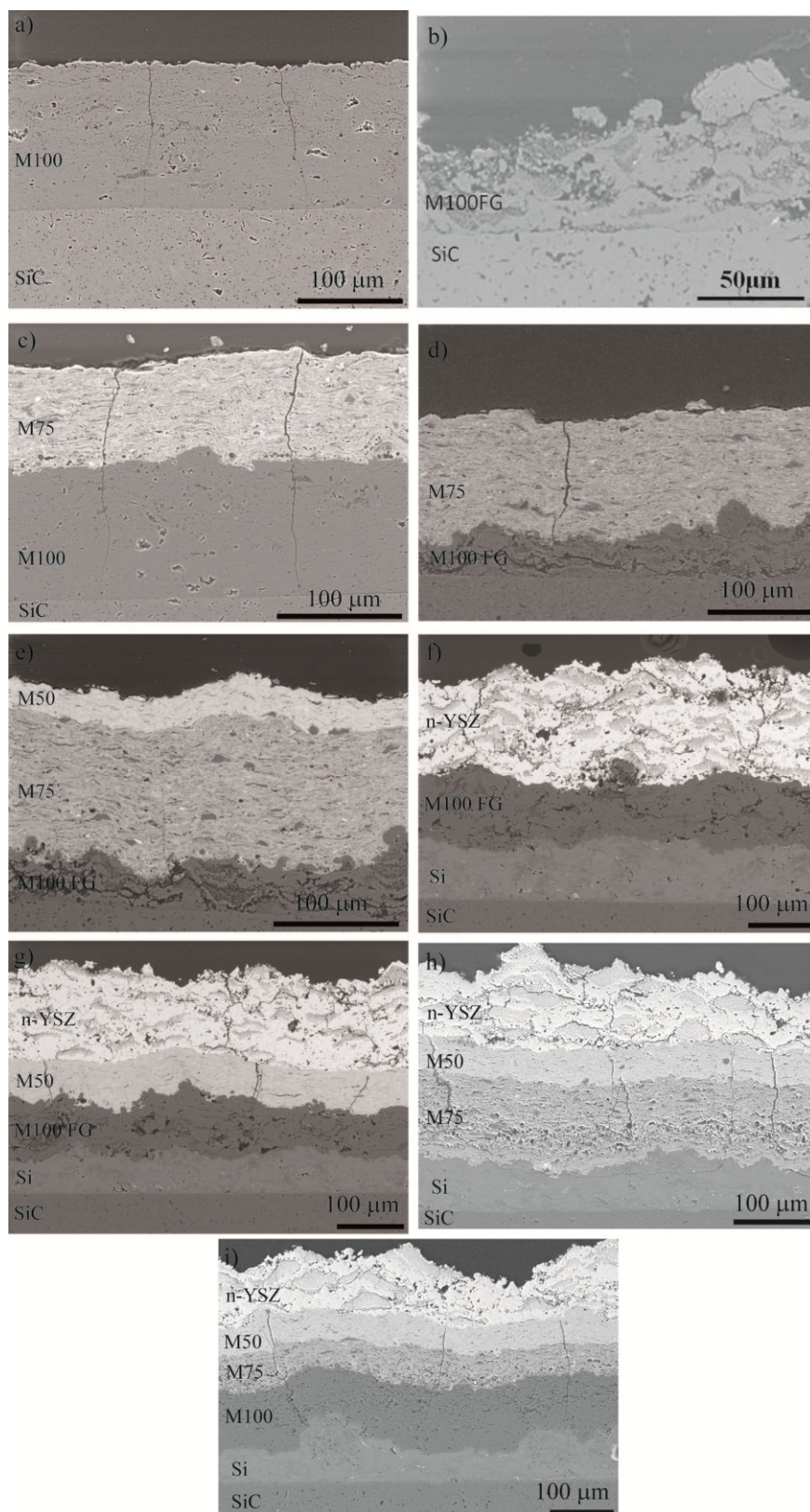


Fig. 3. 2 - Micrografías de las estructuras según proyectadas: a)EBC1, b)EBC1FG, c)EBC2, d)EBC2_FG, e)EBC3_FG, f)EBC3B_FG_n, g)EBC4B_FG_n, h)EBC4B_n y i)EBC5B_n.

A continuación se analizarán en detalle la composición, microestructura y fases cristalinas de todas las arquitecturas EBC (Fig. 3. 2, Tabla 3. 1), para que sirvan como punto de referencia a los posteriores ensayos de envejecimiento de dichos recubrimientos en atmósferas simuladas de trabajo.

3.3. Análisis microestructural y composición química

El estudio microestructural se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) (Anexo I). Los recubrimientos se observaron sobre la capa última y en sección transversal, en este caso las muestras fueron previamente embutidas en resina y pulidas.

El análisis composicional de los recubrimientos se hizo tanto por espectroscopia de dispersión de energías de rayos-x, EDX (Anexo I) como por dispersión de longitud de ondas en un equipo de microsonda de electrones (Anexo I). Los análisis EDX se realizaron en zonas puntuales y en área para obtener valores promedio de composición de las capas. En este caso el área de prueba fue de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ o $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ según el espesor del recubrimiento.

Capa de anclaje de Silicio metálico (Si-m)

En la Fig. 3. 3 se muestra la capa de anclaje Si-m según proyectada. Se puede observar que guarda una fuerte unión con el sustrato y con la capa superior (M100FG). Esta capa de unión tiene dos funciones principales: proporcionar la unión entre la capa cerámica superior y el sustrato y proteger este sustrato de la degradación ambiental [6]. La superficie rugosa de esta capa facilita la unión mecánica con la capa superior pues ofrece puntos de anclaje [6]. La proyección por plasma de materiales metálicos lleva asociada de forma inherente la oxidación parcial del mismo durante este proceso [1]. En la Tabla 3. 2 se muestran los porcentajes de los elementos detectados por análisis EDX realizados en un área representativa de la capa (Fig. 3. 3). En la hoja de especificaciones del fabricante figura que el polvo tienen una pureza del 98%, atribuyendo el 2% restante a

SiO₂ lo que correspondería con 98.9% de Si y un 1.1% de O₂. Los análisis realizados muestran claramente un incremento del contenido de oxígeno (hasta el 9%) probablemente asociado al proceso de proyección.

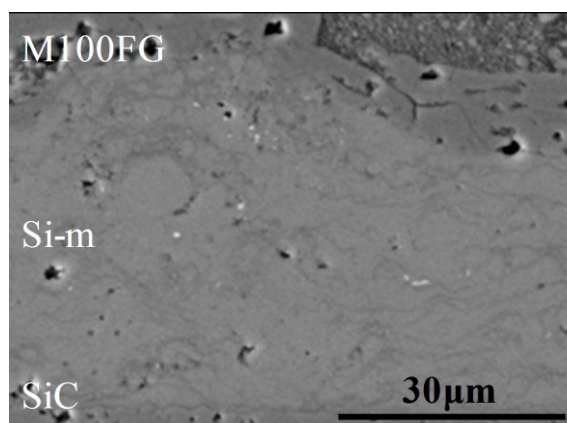


Fig. 3. 3 – Micrografía de la capa de anclaje de Si-m con la capa adyacente y el sustrato.

Tabla 3. 2 – Valores del microanálisis de área por EDX en la capa Si-m.

(%peso)	Si	O ₂
Área	91±1	9±1

En la Fig. 3. 4 se muestra un detalle de la capa de anclaje de Si observándose la presencia de dos zonas con distinto contraste. El resultado de los microanálisis puntuales realizados en ambas zonas está reflejado en la Tabla 3. 3. El punto 1 (zona clara) presenta porcentajes mayores de Si que las zonas gris oscuro (punto 2) que tienen mayor contenido de oxígeno. Estas zonas podrían corresponder con la zona exterior de las gotas fundidas que está en contacto con la atmosfera. Posteriormente, al depositarse sobre el sustrato o las capas anteriores de recubrimiento se deforman adoptando la estructura ribeteada que se observa en la Fig. 3. 4.

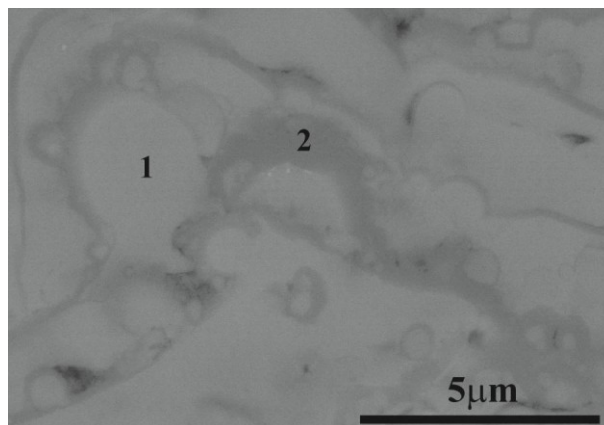


Fig. 3. 4 – Detalle de la capa de anclaje (Si-m).

Tabla 3. 3 – Valores de los microanálisis puntuales por EDX en las zonas marcadas en la Fig. 3. 4.

(%peso)	Si	O ₂
Punto 1	93±3	7±3
Punto 2	74±2	26±2

Primera capa del sistema FGM: M100

En la Fig. 3. 5 se tiene una vista superficial de la capa M100 tomada con MEB a dos magnificaciones diferentes. En la micrografía de la Fig. 3. 5a se puede observar el grado de rugosidad del recubrimiento y a mayores aumentos (Fig. 3. 5b) se detecta la existencia de grietas interconectadas. Estas grietas penetran hacia el interior del recubrimiento como se pudo observar en la Fig. 3. 2a. También se aprecian algunos poros (Fig. 3. 5b, flecha blancas) debidos a los gases que quedan atrapados entre las gotas fundidas durante el enfriamiento. A mayores aumentos (Fig. 3. 6) se comprueba la existencia de zonas con aspecto hervido y mayor porosidad ocluida que corresponderían a gotas sobrecalentadas.

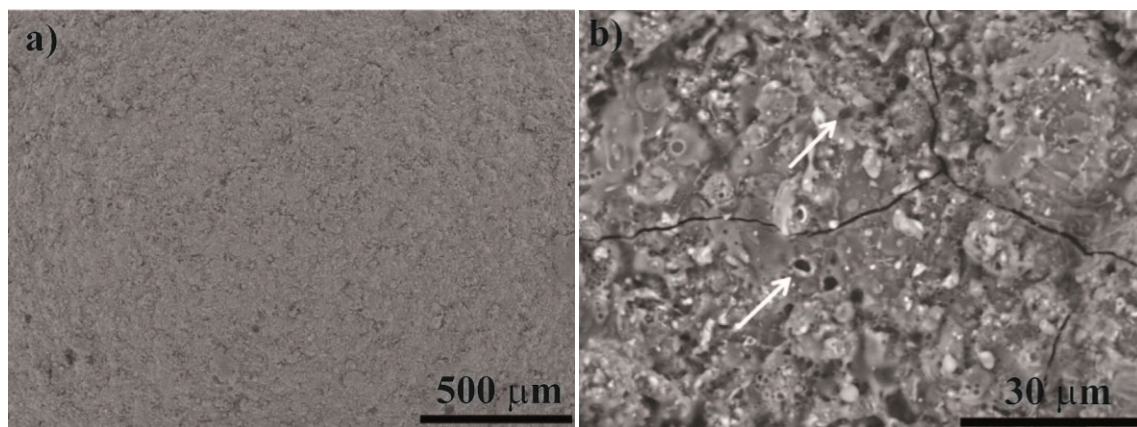


Fig. 3. 5 - Vista superior de una capa M100 según proyectada a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.

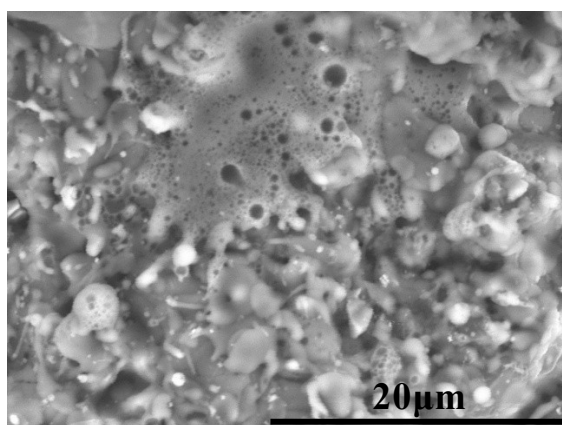


Fig. 3. 6 - Vista superior de una capa M100 según proyectada a grandes aumentos. Identificación de splats.

En la Fig. 3. 7 se muestran imágenes del corte transversal de este recubrimiento apreciándose de nuevo los poros esféricos en los bordes de los *splats* (Fig. 3. 7a). En la Fig. 3. 7b se observan zonas de diferentes contraste, como otros autores han observado en mullita proyectada térmicamente [7]. Para comprobar posibles diferencias composicionales en dichas zonas se realizaron microanálisis puntuales en varias de ellas con objeto de obtener valores representativos. Los valores están recogidos en la Tabla 3. 4. Se obtuvieron diferentes relaciones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como se ve en la tabla; siendo las zonas alargadas y claras (punto 1) las que presentan porcentajes mayores de Al_2O_3 , las zonas redondas de tono gris oscuro (punto 2) son las de menor contenido de alúmina y

por último, las zonas extensas de contraste medio (punto 3) presentan una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ próxima a la relación 3:2 de la mullita original.

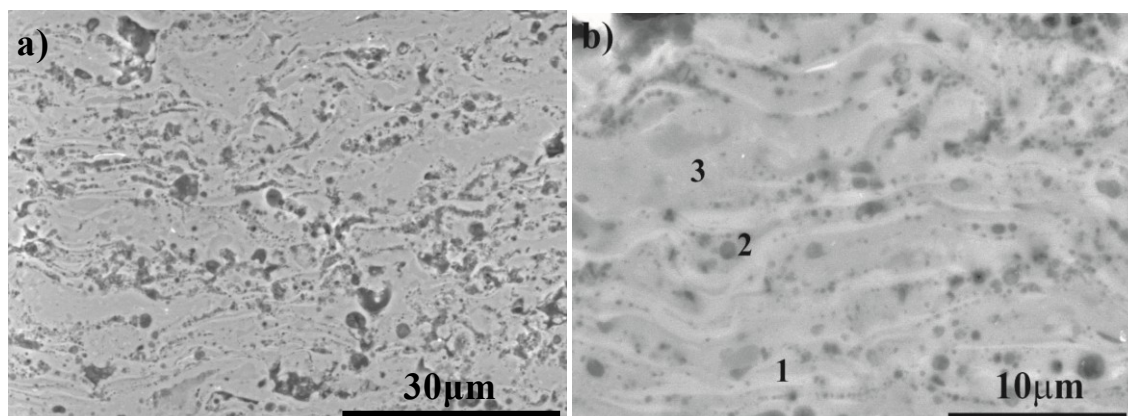


Fig. 3. 7 – Micrografía de la sección transversal de la capa M100: a) vista general y b) en detalle con puntos de análisis por EDX.

Tabla 3. 4 - Microanálisis puntuales por EDX de la capa M100 en las distintas zonas marcadas en la Fig. 3. 7b.

(%peso)	Al_2O_3	SiO_2
Punto 1	76 ± 2	24 ± 2
Punto 2	61 ± 7	39 ± 7
Punto 3	71 ± 1	29 ± 1

Esta falta de homogeneidad local en los recubrimientos de mullita producida por la proyección por plasma, también fue observada por Lee y Miller [7] en recubrimientos parcialmente amorfos, que la atribuyeron a un enriquecimiento de alúmina en la mullita, en consonancia con lo observado para mullita crecida a partir del fundido, con la consiguiente formación de zonas enriquecidas en sílice para mantener el balance químico [8]. Girolamo también observó que mediante un corto recocido a T de 1100 °C, los recubrimientos de mullita semi-amorfos recuperaban su cristalinidad y una composición similar a los polvos de partida (mullita 3:2). Suponiendo que la estequiometría inicial de la mullita se conserva, punto que trataremos más adelante, se puede afirmar que la variación composicional observada en la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de los recubrimientos está determinada por la particular forma del diagrama de equilibrio de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8],

que muestra una variación en el rango de solución sólida (ss) de la mullita a elevadas temperaturas, y por las elevadas velocidades de calentamiento y enfriamiento del proceso.

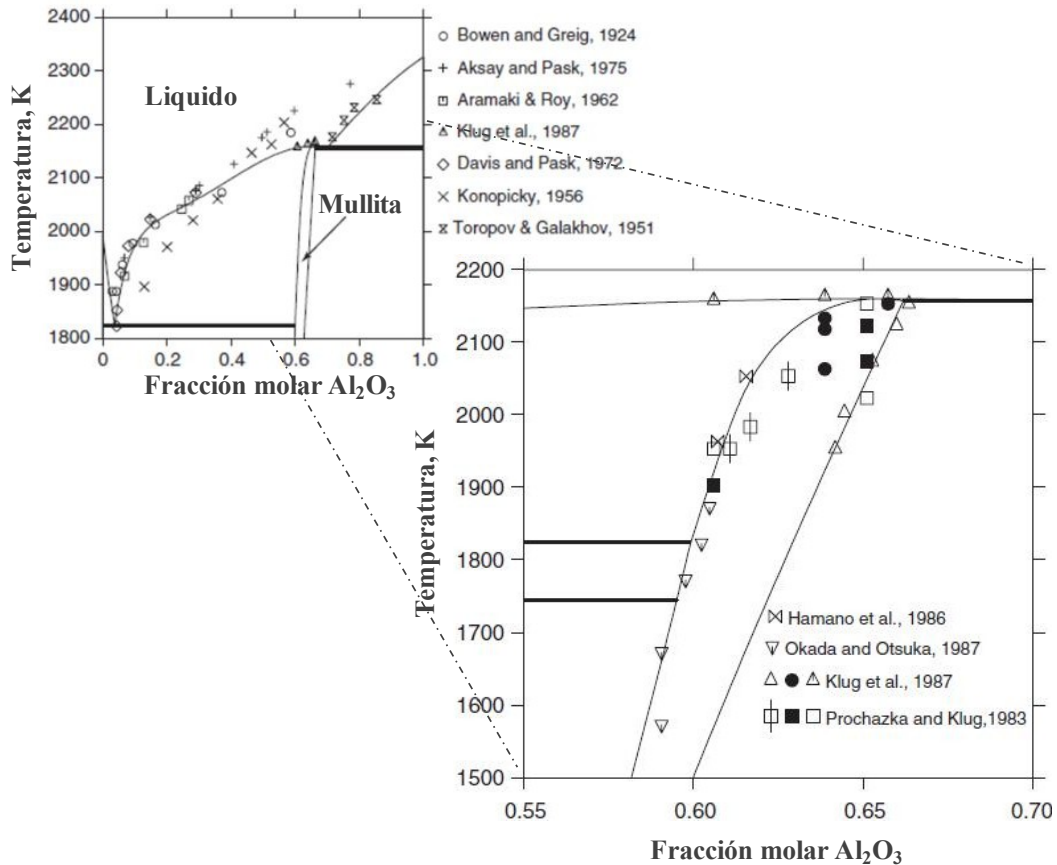


Fig. 3. 8 – Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ y detalle en el rango de solución sólida (ss) de la mullita.

Primera capa del sistema FGM: M100FG

La Fig. 3. 9 muestra la vista superficial de una capa de mullita M100FG donde se aprecia elevada rugosidad (Fig. 3. 9a). En el detalle de la Fig. 3. 9b se observa una mezcla de zonas fundidas, y de zonas porosas que no se han fundido al proyectar. Este tipo de recubrimientos se denominan bimodal [9], como ya se mencionó anteriormente. Esta peculiaridad microestructural limita la formación de una red de grietas en el recubrimiento, al contrario de lo observado en la capa M100 densa. De hecho solamente

se detecte alguna grieta aislada propagándose por las zonas densas para morir en la zona porosa (ver Fig. 3. 9b).

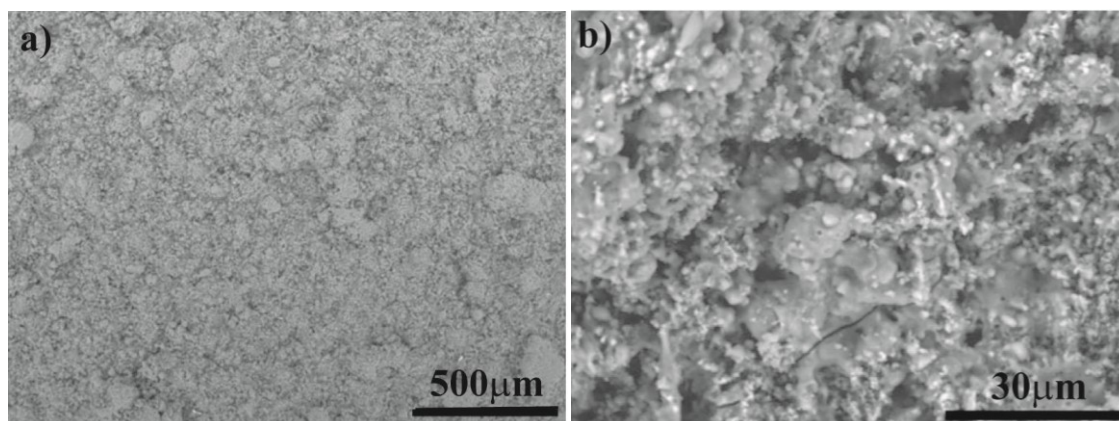


Fig. 3. 9 - Vista superior de una capa M100FG según proyectada a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta

Una explicación de cómo se forman este tipo de microestructura bi-modal se muestra en el esquema de la Fig. 3. 10 [9]. Primero, es necesario evitar la fusión completa del material con el fin de preservar parte de la microestructura nanoestructurada/submicrónica del aglomerado, que se puede conseguir aumentando el tamaño del aglomerado nanoestructurado de proyección. La microestructura del recubrimiento quedará formada por partículas originales semi-fundidas rodeadas por las partículas completamente fundidas que actúan como aglutinante, manteniendo así la integridad del recubrimiento. Como estos recubrimientos están formados por una mezcla de partículas completamente fundidas y semi-fundidas, algunos autores han descrito estos recubrimientos como exhibiendo una microestructura "bimodal" [9-10]. Este tipo de microestructura se suele encontrar en recubrimientos producidos por proyección por plasma de precursores líquidos [11-12]. Se ha observado que este tipo de microestructura mejora ciertas propiedades del recubrimiento como su capacidad fotocatalítica en recubrimientos de TiO_2 [11] o es más tolerante frente a sollicitaciones mecánicas, por lo que no es extraño que la población de grietas superficiales parezca mucho menor en la capa M100FG, y que además no atraviesen el espesor del recubrimiento como ocurre con el recubrimiento de M100.

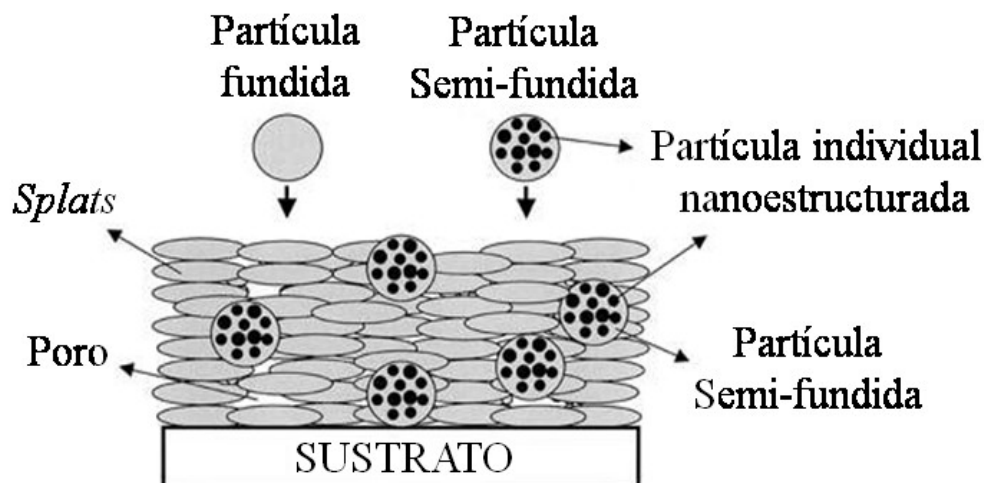


Fig. 3. 10 - Creación de un recubrimiento proyectado térmicamente con microestructura bimodal formada por aglomerados de partículas total y parcialmente fundidos. Esquema extraído de su publicación original [9].

La microestructura de la capa M100FG que se muestra en la Fig. 3. 11 se corresponde estrechamente con el esquema anterior, observándose zonas densas (bordeada en color naranja) y zonas porosas (bordeada en azul) formadas por los aglomerados parcialmente fundidos.

En este caso no se aprecian las zonas de contraste composicional que se veían en la capa M100. De hecho, los análisis de área no mostraron variaciones respecto a la composición de mullita (Tabla 3. 7). No obstante, las zonas porosas mostraban valores de Cl y SiO₂ algo elevados, atribuibles al modo de preparación de las muestras para su observación (embutido en resina epoxi). El mayor tamaño y porosidad de los gránulos de FG, en relación con los gránulos de SD, influye en la temperatura y velocidad que alcanzan las partículas durante el vuelo dentro del plasma, haciendo que se produzcan menos desviaciones composicionales.

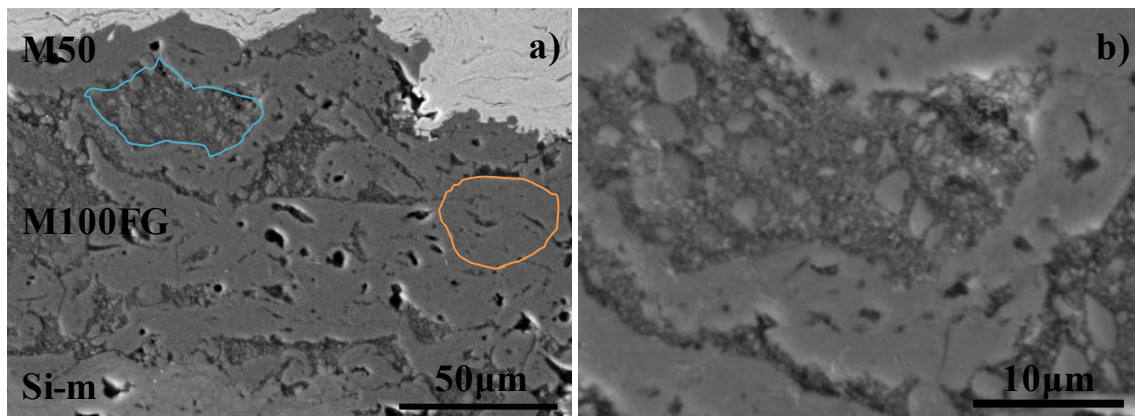


Fig. 3. 11 - Micrografías de la capa M100FG con capas adyacentes (a) y a mayores aumentos con indicación de las zonas fundidas (naranja) y las zonas no fundidas totalmente (azul).

Segunda y tercera capas del sistema FGM: M75 y M50

En la Fig. 3. 12a se puede observar la vista superficial de una capa M75 proyectada sobre una capa de M100 donde se aprecia una red de grietas interconectadas, lo cual no se observaba en las capas M100 y M100FG. Esto puede ser debido al mayor espesor del recubrimiento junto con la diferencia de coeficiente de dilatación entre las capas. La apertura de las grietas es mayor en M75 de la observada en los recubrimientos de mulita M100, como se puede apreciar si se comparan las grietas de las Fig. 3. 5b y Fig. 3. 7b con la Fig. 3. 12b, como consecuencia de la mayor propagación de estas hacia el interior del recubrimiento (Fig. 3. 2a, b, c y d).

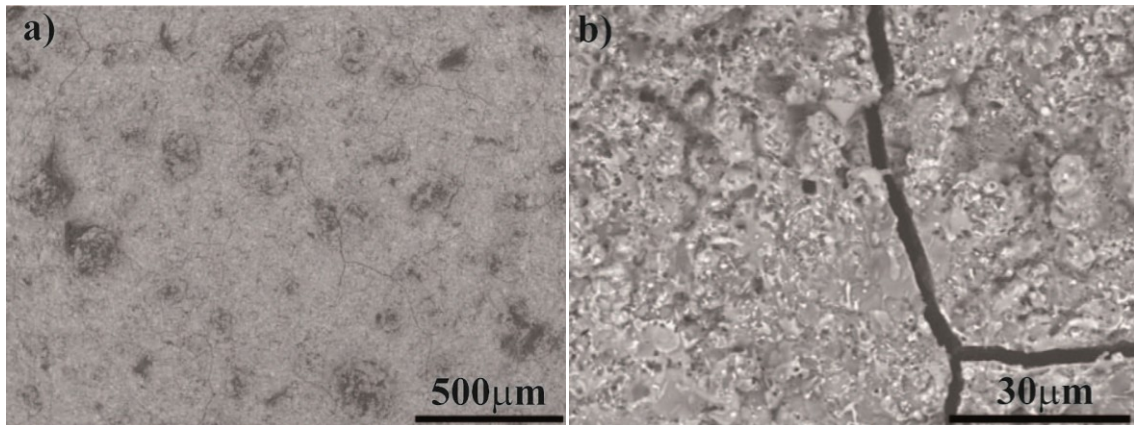


Fig. 3. 12 - Vista superior de una capa M75 según proyectada sobre una capa M100 a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.

En la Fig. 3. 13 se presenta en detalle la superficie de esta capa donde se observan de nuevo las gotas totalmente fundidas y los poros superficiales. En la Fig. 3. 13a) se observan abundantes salpicaduras de los *splats* debido al choque de estos en la superficie del recubrimiento.

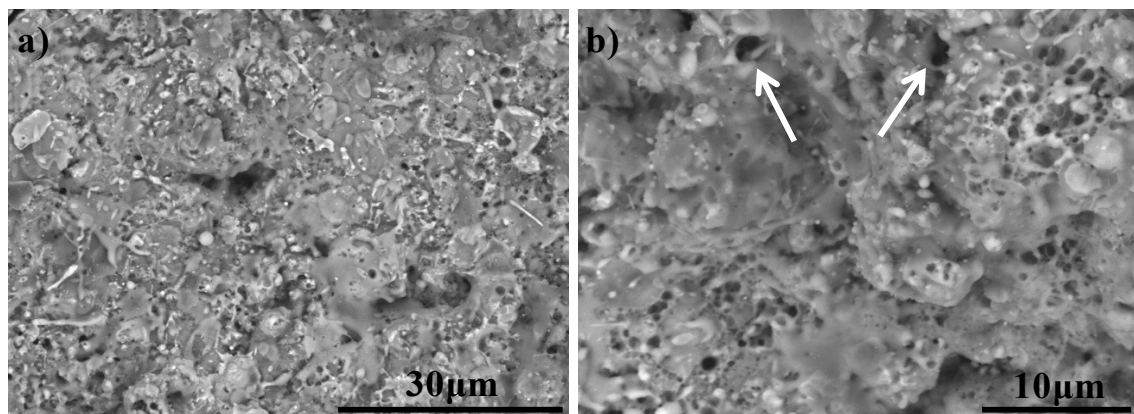


Fig. 3. 13 - Vista superior de una capa M75 según proyectada a grandes aumentos a y b). Identificación de splats.

En la sección transversal (Fig. 3. 14) se aprecia que la microestructura de los recubrimientos que contienen ZrO_2 es más variada que la de mullita, en cuanto a contrastes. También se comprueba una buena adhesión a las capas adyacentes cuando se proyecta como capa intermedia. En la Fig. 3. 14a la capa de composición M75 se muestra entre capas adyacentes de M100FG y M50. Es evidente el contraste de intensidad entre las tres capas debido al aumento del contenido de ZrO_2 . De igual forma se observa que la

capa de M75 de esta estructura concreta es bastante densa. La Fig. 3. 14b muestra el detalle de esta capa donde se revela una microestructura formada por el apilamiento de *splats* con distinto contraste. Se detectan zonas brillantes, que presentan granos esféricos y pequeños de ≈ 200 nm (punto 1) junto con zonas de tono gris oscuro (punto 2) y finalmente la matriz (punto 3) que presenta un tonalidad gris clara.

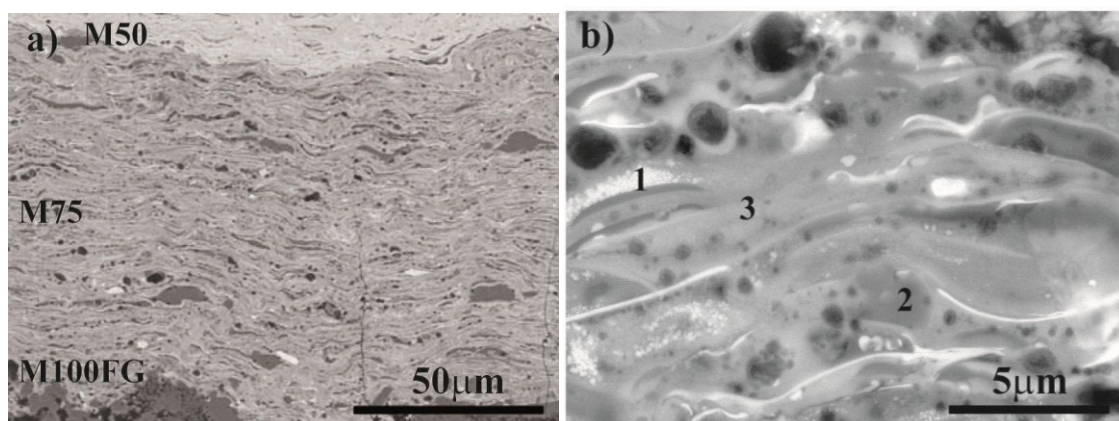


Fig. 3. 14 - Micrografía de la capa M75: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos.

En la Tabla 3. 5 están reflejados los microanálisis EDX realizados en zonas como las identificadas en la Fig. 3. 13b, confirmándose diferencias composicionales entre ellas. Los granos redondos de las zonas 1 están enriquecidos en ZrO_2 , los cuales pueden provenir del polvo original de ZrO_2 sin fundir durante el proceso de proyección o bien puede haber nucleado durante el enfriamiento del fundido de mullita/ ZrO_2 . El análisis de las zonas 2 muestra una composición enriquecida en alúmina, mientras que el punto 3 posee una composición cercana a la formulada para la composición M75 (Tabla 3. 7) sin embargo con una ligera desviación de la composición original, que más adelante se volverá a discutir.

Tabla 3. 5 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas.

(%peso)	Al_2O_3	SiO_2	Y_2O_3	ZrO_2
Punto 1	24 ± 7	9 ± 5	5 ± 1	62 ± 7
Punto 2	53 ± 1	12 ± 1	2 ± 1	33 ± 2
Punto 3	38 ± 4	16 ± 3	3 ± 1	44 ± 2

El paso siguiente en el desarrollo de las EBC fue añadir una capa de composición M50. En la Fig. 3. 15 se muestra la microestructura superficial de esta capa. El entramado de grietas se revela aún más denso que en los anteriores recubrimientos, así como su anchura (Fig. 3. 15b). Al igual que en el caso anterior, este aumento en el número de grietas puede atribuirse al mayor espesor de la tri-capa y al coeficiente de expansión térmica de la capa M50 que añade más tensiones térmicas a la estructura. En la Fig. 3. 16 se muestra a mayores aumentos la superficie de esta capa y se observa que efectivamente es una capa densa donde es difícil identificar *splats* individuales.

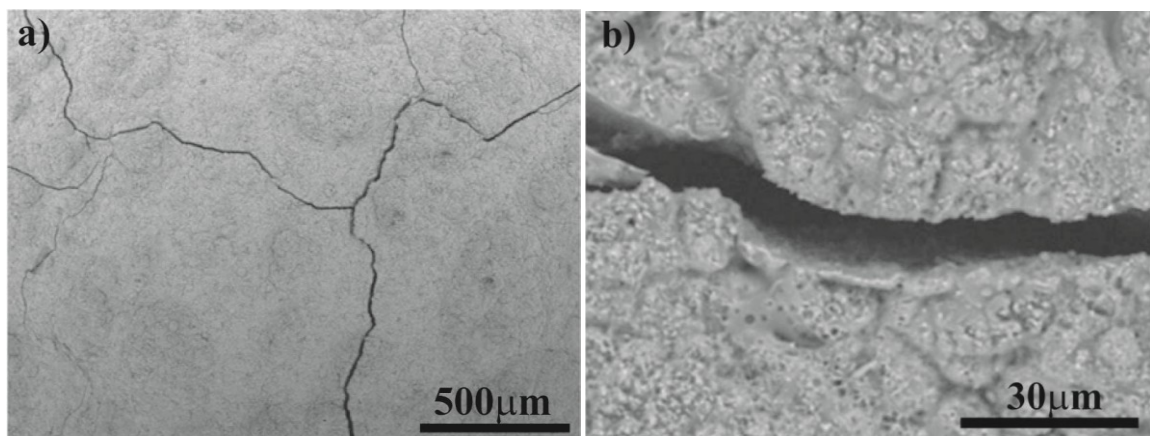


Fig. 3. 15 - Vista superior de una capa M50 según proyectada sobre una capa M75 a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.

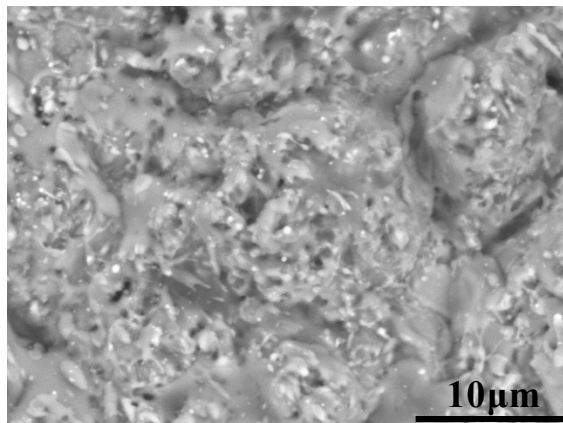


Fig. 3. 16 - Vista superior de una capa M50 según proyectada a grandes aumentos. Identificación de splats.

Las micrografías de las Fig. 3. 17a y b) muestran una vista transversal de la capa M50. En la Fig. 3. 17a) se observa que la capa M50 es bastante densa y también presenta una buena adhesión con las adyacentes. En el detalle (Fig. 3. 17b) se aprecia que la capa de M50 es similar a la M75 pero con mayor número de granos de ZrO_2 . En la Tabla 3. 6 se muestran los análisis EDX de las distintas zonas visibles en la microestructura (Fig. 16b). El punto 1 corresponde a las zonas ricas en Al_2O_3 relativamente aisladas. Las zonas blancas señaladas por el punto 2 son ricas en ZrO_2 . La fase continua (punto 3) presenta una composición cercana a la formulada (Tabla 3. 7), ligeramente disminuida en SiO_2 como en el caso de la composición M75.

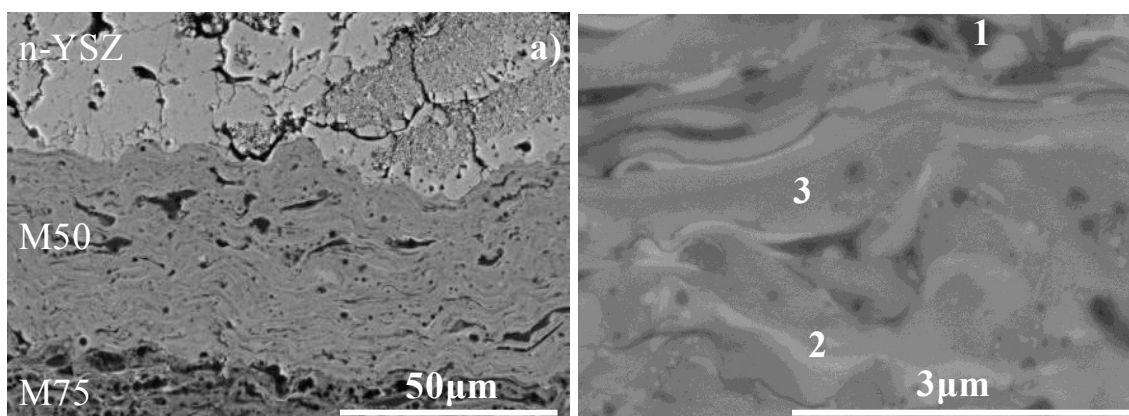


Fig. 3. 17 - Micrografía de la capa M50: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos.

Tabla 3. 6 - Microanálisis puntuales por EDX en las zonas más representativas de la microestructura de la capa M50.

(%peso)	Al_2O_3	SiO_2	Y_2O_3	ZrO_2
Punto 1	39±6	11±7	4±1	46±1
Punto 2	18±4	5±1	6±1	72±3
Punto 3	24±2	5±1	5±1	65±2

Además de los análisis puntuales en la capas de M100, M75 y M50, se realizaron análisis EDX de ventana y microanálisis con microsonda de electrones. En la Tabla 3. 7 se presentan los rangos de valores obtenidos, utilizando los dos métodos, junto con la

composición de las composiciones originales (M100, M75 y M50) obtenidos por Fluorescencia de Rayos-x (FRX), ya presentados en la Tabla 2. 4 del Cap. 2.

Tabla 3. 7 – Rango de composición de los polvos originales y los recubrimientos según proyectados.

	M100		M75		M50	
Peso (%)	Original	Proyectado	Original	Proyectado	Original	Proyectado
Al₂O₃	71-72	71-74	42-45	43-45	23-27	21-23
SiO₂	27-28	26-29	16-18	11-12	8-10	6-7
Y₂O₃			2.6-3	2.5-3.5	4.5-5.5	5-6
ZrO₂			36-39	40-41	60-64	65-67

Los valores obtenidos para las capas de mullita muestran un rango similar de composición química que el polvo original. Sin embargo, en las capas de composiciones M75 y M50 se detecta una pérdida evidente de SiO₂, una cantidad del orden de 5 - 7% en peso para la capa de M75 y de 2 - 4% para la capa de M50. Podría pensarse que este efecto es debido a la presencia de SiO₂ libre en los polvos originales de mullita que se volatiliza en la corriente del plasma; sin embargo no se detectó este déficit en las capas M100 compuestas solo de mullita.

Las mezclas de mullita/ZrO₂ preparadas tienen la temperatura de primera formación de líquido ≈ 1750 °C [13], según su posición en el diagrama de fases del sistema ternario Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (Fig. 2. 31, Cap. 2). Dicha temperatura es aproximadamente 100 °C inferior a la temperatura de fusión de la mullita [13]. Por otro lado, la presencia de ZrO₂ en las composiciones M75 y M50 puede obstaculizar la cristalización de la mullita, como se ha observado en geles mixtos de ambas fases [14]. Ambos factores en conjunto favorecerían la formación de fase líquida retrasando también la cristalización, lo que provocaría una mayor volatilización de sílice en el plasma. El déficit de sílice también fue observado en materiales compuestos de mullita/ZrO₂ proyectados por llama oxiacetilénica [15], una técnica de proyección con menor potencia térmica, esto es, alcanza menores temperaturas de proyección. El hecho de que las mayores pérdidas de SiO₂ ocurran en la capa de M75 (33% frente a 25% en M50) puede

ser debido a la mayor cantidad de fase líquida que se formaría en esta composición para la misma temperatura de proyección.

Capa superior de los recubrimientos: n-YSZ

En la Fig. 3. 18a) se muestra la superficie de una capa superior de YSZ nano estructurada. La razón para aplicar esta capa en la superficie es por su carácter bimodal que añade al sistema mayor tolerancia a las solicitaciones mecánicas, además de la capacidad de protección en ambientes de vapor de agua, y de baja conductividad térmica, ya comentado en el Cap. 1. En esta micrografía no se observa ninguna red de grietas solo se ven algunas pequeñas grietas finas a mayores aumentos (Fig. 3. 18b). También se puede observar la elevada rugosidad de la superficie debido a las partículas semi-fundidas adheridas. Las grietas solo se detectan en las zonas más densas bordeando los gránulos porosos. Es de destacar que esta capa soporta la diferencia acumulada entre los coeficientes de expansión térmica de las distintas capas y el sustrato, sin experimentar un agrietamiento considerable debido a su naturaleza bi-modal. En la Fig. 3. 19 se muestra con mayor detalle la naturaleza bi-modal de esta capa observándose zonas densas y gránulos entre estas zonas.

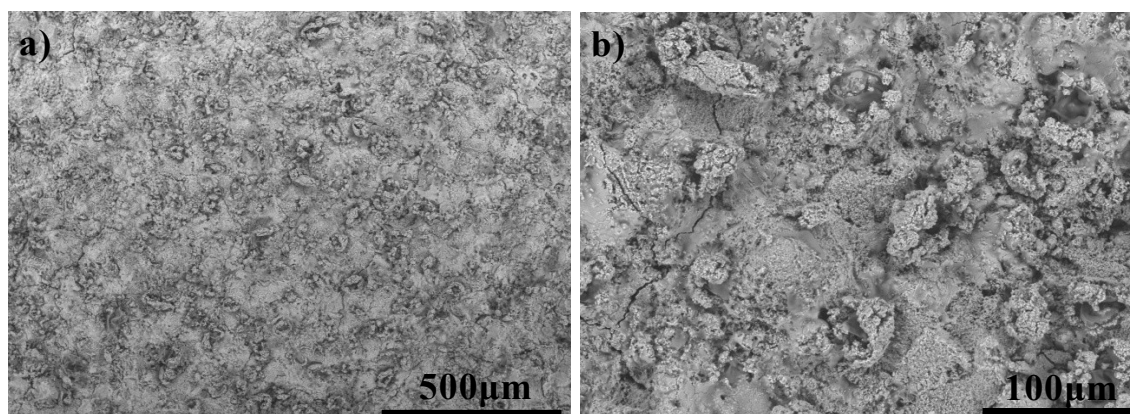
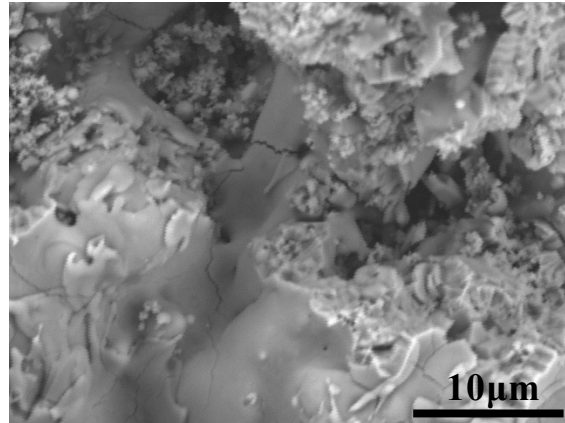


Fig. 3. 18 - Vista superior de una capa superior n-YSZ según proyectada sobre una capa M100FG a) vista general b) detalle de zona próxima a una grieta.



*Fig. 3. 19 - Vista superior de una capa n-YSZ según proyectada a grandes aumentos.
Identificación de splats.*

En las micrografías de la Fig. 3. 20 tomadas en un corte transversal de la capa superior de n-YSZ se observa una microestructura bimodal similar a la mostrada en el esquema de la Fig. 3. 10. Se vuelven a diferenciar claramente las gotas totalmente fundidas que engloban a los gránulos infundidos con tipología nano-estructurada (Fig. 3. 20b). Hay que destacar que se observaron poquísimas grietas verticales atravesando esta capa. Su carácter bimodal, como en el caso de la M100FG le hace más tolerante a las sollicitaciones mecánicas, como ha sido demostrado en barreras térmicas (TBC) depositadas sobre sustratos metálicos [9].

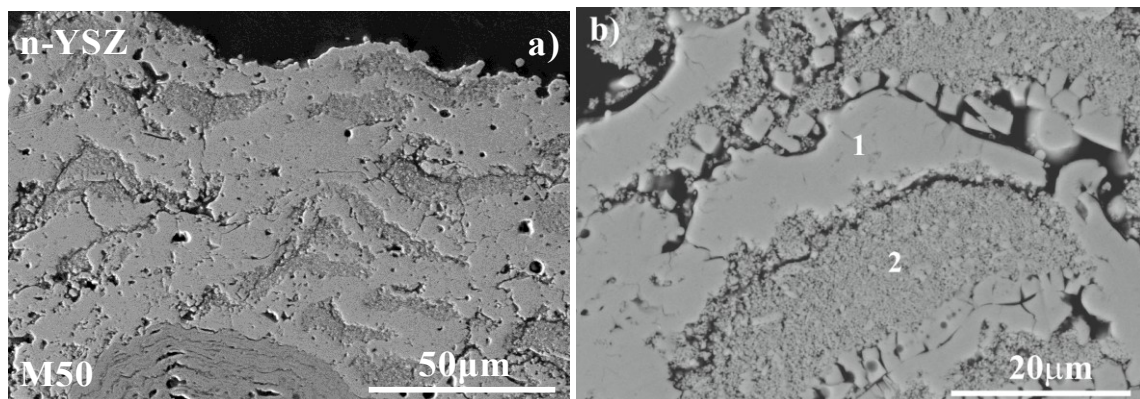


Fig. 3. 20 - Micrografía de la capa superior n-YSZ: a) vista general con capas adyacentes y b) detalle a mayores aumentos mostrando zonas densas (1) y zonas nano-estructuradas (2).

Para comprobar si las distintas zonas de la n-YSZ presentan variaciones en la composición se realizaron microanálisis de las regiones marcadas en la Fig. 3. 20b. En la Tabla 3. 8 están reflejados los análisis puntuales realizados verificándose que tienen la misma relación de ZrO_2/Y_2O_3 , la cual coincide con la reportada por el fabricante.

Tabla 3. 8 - Microanálisis puntuales por EDX en las zonas más representativas.

(%peso)	ZrO₂	Y₂O₃
Punto 1	93±1	7±1
Punto 2	93±1	7±1

3.4. Determinación de fases cristalinas y temperatura de cristalización (XRD, ATD)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X en configuración theta/2theta (Anexo I) sobre la superficie de distintos recubrimientos para determinar las fases cristalinas presentes en cada una de las capas proyectadas. En la Fig. 3. 21 se muestran los difractogramas de rayos-X obtenidos sobre la superficie de las capas (en recubrimientos) M100 (EBC1), M75 (EBC2), M50 (EBC3_FG) y n-YSZ (EBC4B_FG_n).

Comparando los difractogramas de estas composiciones (Fig. 3. 21) con las mismas composiciones proyectadas con llama oxi-acetilénica sobre agua para obtener polvo esférico (ver Fig. 2. 30 del Cap. 2), se puede afirmar de forma general, que los recubrimientos proyectados por plasma son más cristalinos. De hecho, en el caso concreto de las composiciones M100 y M75 no se detecta ninguna banda amorfa (Fig. 3. 21c y d) como ocurría en el polvo de dichos difractogramas (Fig. 2. 30a y b). Lo cual es una demostración de que el método de proyección por plasma utilizado en estos recubrimientos posibilita el desarrollo de recubrimientos cristalinos, sin necesidad de utilización de los métodos complicados usados por otros autores [16] como es el empleo de hornos para mantener la temperatura de los sustratos (>800 °C) por encima de la temperatura de cristalización de la mullita durante la proyección. A continuación se detallan los resultados obtenidos en cada una de las capas.

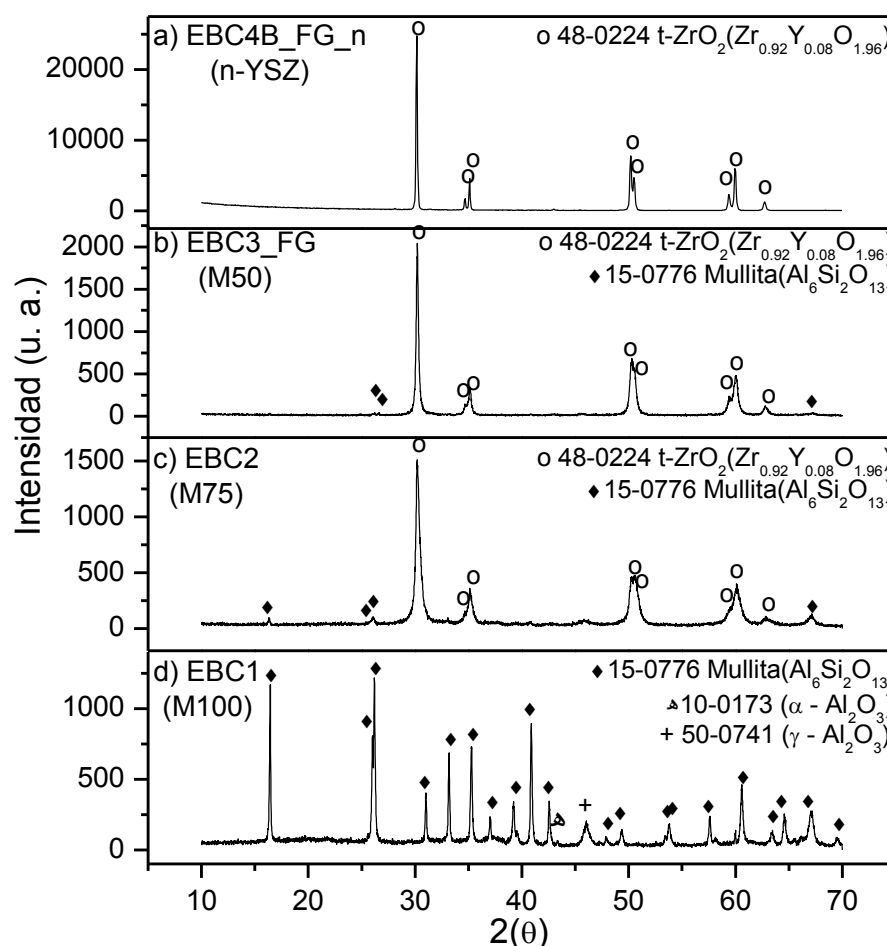


Fig. 3. 21 – Difractogramas de rayos-X de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ, realizados en la capa superior de determinados recubrimientos.

El difractograma de la capa M100 presenta como fase principal mullita y picos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baja intensidad. También Girolamo [17] encontró estas fases junto con un hombro indicativo de fase amorfa a $\approx 26^\circ$ (2θ) tras proyectar por plasma polvo de mullita.

Se identificó en la fase de mullita la estructura cristalina ortorrómbica dada por la ficha (PDF-15-0776), comprobándose que tras la proyección la mullita recupera su estructura cristalina original.

La fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la que nuclea preferencialmente a partir de un fundido, pues su energía libre de nucleación es inferior a la de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5, 18] y por eso se detecta un pico importante de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta fase se origina como consecuencia de las variaciones locales en la composición del fundido, la rápida cinética del proceso y las características del diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la zona de mullita.

Para verificar el estado de la mullita ortorrómbica en las mezclas se presentan en la Fig. 3. 22 los difractogramas de M100, M75 y M50 centrados en 26° (2θ), posición del característico doblete de la mullita ortorrómbica. En la Fig. 3. 22c se comprueba que el doblete de la capa M100 está totalmente definido y coincide con la ficha de mullita ortorrómbica. Dado que no se detecta mullita pseudo-tetragonal, y según se discutió en el Cap. 2, la temperatura de recristalización de este recubrimiento ha sido superior a 1000°C .

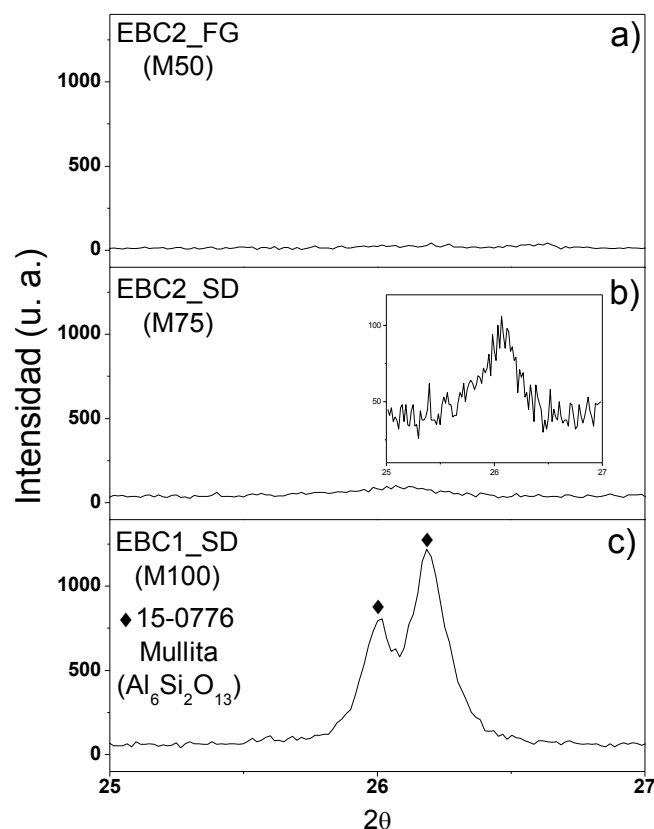


Fig. 3. 22 - Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75 y M50 centrado en la zona de cristalización de los picos característicos de mullita.

En los difractogramas de las Fig. 3. 21b y c (M75 y M50) la fase principal es t-ZrO₂ observándose picos de mullita de menor intensidad. En las Fig. 3. 22a y b, los detalles de los difractogramas a 26° de estas capas no muestran picos claros de mullita. Se confirma de nuevo que las composiciones mullita-ZrO₂ cristalizan peor, tal como se discutió en el Cap. 2. Como ya se describió en el Cap. 1, en proyección térmica de óxidos de circonio ZrO₂ se utiliza la composición con 6-8% en peso de Y₂O₃. Esto provoca la

estabilización la fase tetragonal denominada t' dado que la fase t' se muestra más estable frente a la transformación de fase tetragonal-monoclínica con la proyección. Los picos principales de la fase tetragonal y tetragonal t' son similares en el rango de difracción $10-70^\circ$ (2θ), y la confirmación de que sea una u otra fase solo es posible observando el espectro en el intervalo $72-76^\circ$ (2θ) [19-22]. En la Fig. 3. 23 se muestran los espectros en ese rango para todas las capas. La capa M100 se incluyó para detectar la presencia de picos de difracción de las fases mullita y Al_2O_3 en esa zona. En el difractograma de la capa n-YSZ (Fig. 3. 23a) se pueden observar los picos característicos de la fase t' - ZrO_2 con picos en 73.2 y 74.2° [19-22], verificándose que se estabiliza la fase t' tras la proyección. La mullita presenta varios picos en este rango (Fig. 3. 23d), también se observaron picos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En los diagramas de DRX de las capas M50 y M75 (Fig. 3. 23b y c) se observa la fase t' . En estos dos difractogramas también se puede observar la influencia de los picos de mullita que se superponen lo que produce un desplazamiento de los picos su ensanchamiento y que presenten menor intensidad.

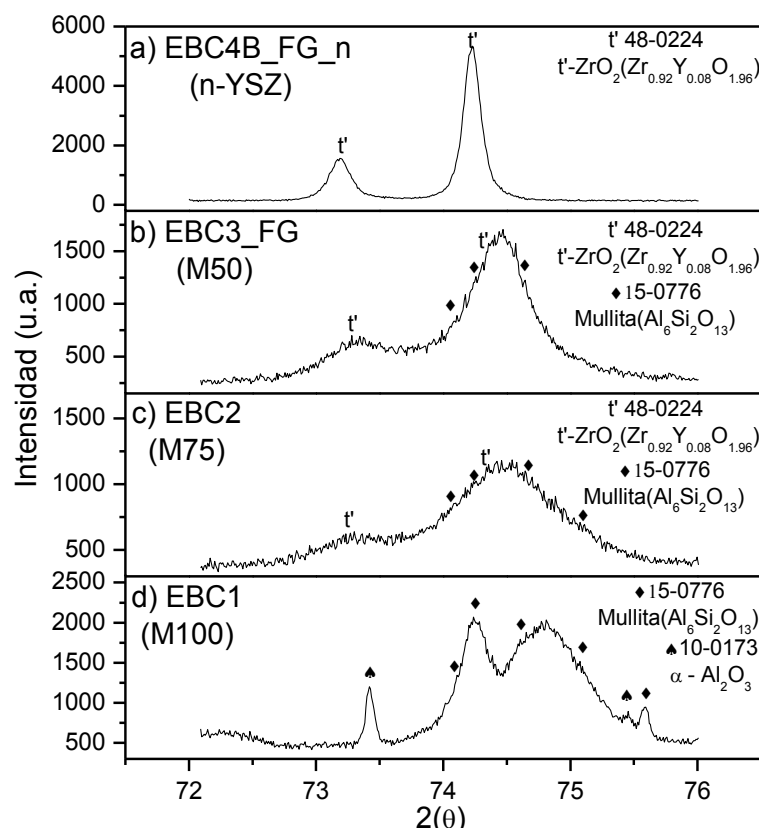


Fig. 3. 23 – Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ centrado en la zona de $72-76^\circ$ (2θ) mostrando la adscripción de fases.

El análisis por DRX ha desvelado el carácter parcialmente amorfo de los recubrimientos M75 y M50 al no definirse los picos de mullita. Estas capas se analizaron también mediante análisis térmico diferencial (ATD), (Anexo I) separando previamente el recubrimiento del sustrato. Los resultados se muestran en la Fig. 3. 24, observándose que la composición M100 no presenta ningún evento térmico a ~ 980 °C asociado a la cristalización de mullita, corroborando con ello que los recubrimientos de M100 son totalmente cristalinos. Por el contrario el termograma del recubrimiento M75 presenta los dos picos exotérmicos, a 998 °C y otro a 1268 °C, típicos de cristalización de mullita [14-15], mientras que el de la composición M50 muestra un solo de esos dos picos a 1263°C. De esta forma, los resultados de ATD indican que la mullita está comparativamente menos cristalizada en los recubrimientos M75 y M50 que en el recubrimiento de M100, con las mismas condiciones de proyección. Estos resultados están plenamente de acuerdo con el estudio de la cristalización de los polvos esferizados del Cap. 2.

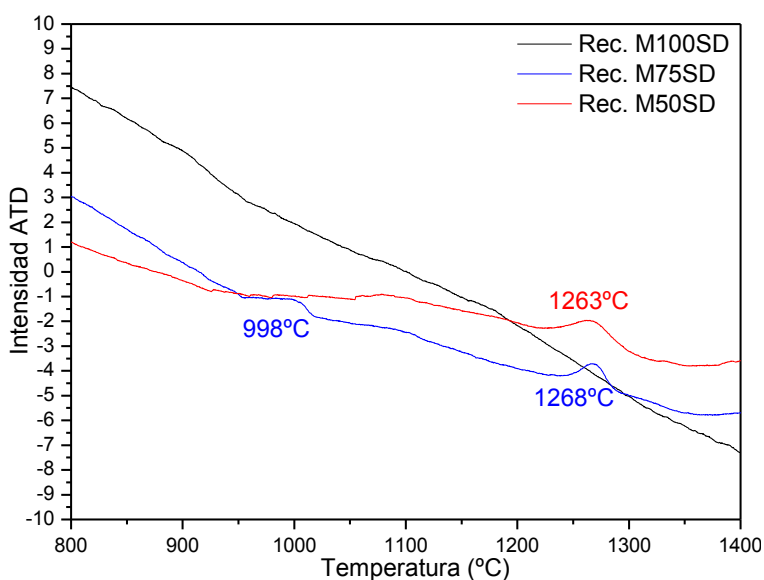


Fig. 3. 24 – Termogramas de ATD de los recubrimientos M100, M75 y M50 proyectados a partir de los polvos atomizados.

En cualquier caso, dado que el nivel de fase amorfa es muy bajo, se decidió no variar los parámetros de proyección térmica con objeto de comparar los recubrimientos bajo las mismas condiciones experimentales.

3.5. Aspectos estructurales: formación de grietas y porosidad

La porosidad y presencia de grietas/microgrietas pueden influir enormemente en el comportamiento en servicio de los recubrimientos [2] ya que modifican propiedades como la conductividad térmica o la rigidez del material del cual están formados. Por tanto es de gran importancia intentar cuantificar estos parámetros. En los siguientes apartados se discuten los métodos que se han desarrollado en esta memoria con esa finalidad.

3.5.1. Análisis de grietas

En los recubrimientos según proyectados se detectó la presencia de grietas, principalmente verticales (Fig. 3. 2). Para explicar la presencia de estas grietas hay que entender que la microestructura que se forma está influenciada por los parámetros de proyección seleccionados. Unas de las variables más importantes es la temperatura superficial del sustrato. Esta temperatura puede ajustarse mediante la modificación de distintos parámetros de proyección o bien mediante el uso toberas de aire comprimido u otros gases para el enfriamiento.

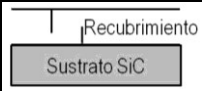
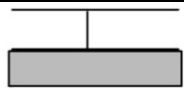
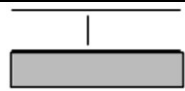



Cuando la temperatura del sustrato es relativamente baja ($<500^{\circ}\text{C}$) los *splats* se unen de forma relativamente débil debido a la gran diferencia de temperatura entre la fase líquida de la gota fundida y la superficie del sustrato, generando *splats* micro-agrietados [23]. Estas microgrietas crecen individualmente en cada *splat*, sin que se conecten entre sí. Dichas microgrietas, así como las uniones entre *splats*, serán los caminos preferentes para la propagación de macrogrietas ocasionadas por las cargas térmicas que experimentan los recubrimientos (ej. TBC) durante la rutina de trabajo.

Por otra parte, cuando el sustrato está a alta temperatura durante la proyección se favorecen fenómenos de difusión y se disminuye el choque térmico, lo que facilita el contacto entre los *splats* que se van depositando sucesivamente. La fuerte unión entre *splats* conduce a partículas de un mayor tamaño, lo que provoca un descenso del número de uniones entre los mismos y en la porosidad/microgrietas entre *splats*. De esta forma se consigue eliminar la formación de microgrietas característica de estos recubrimientos cuando son proyectados en las condiciones típicas [24].

Se ha demostrado que la presencia de grietas verticales es beneficiosa para las TBC, ya que confieren al recubrimiento cierta tolerancia a los esfuerzos mecánicos provocados por las tensiones térmicas [25]. Es por esto que se encuentran diversos estudios en los que se intenta generar de forma controlada grietas verticales para mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos [26-27]. Sin embargo, para la aplicación como EBC las grietas verticales pueden ser un vehículo preferencial para que los gases calientes alcancen el sustrato [7]. Por lo tanto, es necesario clasificar y cuantificar las grietas presentes en los recubrimientos para poder predecir su influencia en el comportamiento de los distintos sistemas EBC bajo las condiciones de envejecimiento.

Un primer paso es clasificar los distintos tipos de grietas observadas. Estas fueron clasificadas según su morfología (vertical, horizontal o coalescente) y según en las zonas donde se producía su nucleación (superficial, inferior o interior) tal como se muestra en la Tabla 3. 9. Para este análisis se utilizó un microscopio óptico de reflexión ROM, Axiophot, (Zeiss, Estados Unidos) donde se observó un área representativa de la sección transversal de los recubrimientos pulidos.

Tabla 3. 9 - Clasificación de las grietas según su morfología.

Tipos de grietas					
Superficial e inferior	Transversal	Interior	Continua	Coalescente	Horizontal
					

Se consideran grietas superficiales e inferiores las que tienen origen en los extremos del recubrimiento, esto es, superficiales las que se generan en la parte superior del recubrimiento e inferiores las que se generan en la parte inferior, (intercara recubrimiento/sustrato). Las grietas transversales tienen su origen en la parte superior del recubrimiento y se propagan a su través hasta alcanzar la parte inferior (intercara recubrimiento/sustrato). Las grietas interiores se inician y propagan en capas intermedias sin alcanzar los extremos.

Las grietas de morfología más compleja son por ejemplo, las continuas que se forman en el extremo superior del recubrimiento, se propagan a través de este y de la

intercara del recubrimiento/sustrato. También están las formadas por coalescencia (coalescentes) de otras grietas, como las transversales con superficiales. Y, por último, las grietas que denominamos horizontales son generadas por la unión de dos transversales o superficiales unidas por una grieta horizontal.

Una vez clasificados según el esquema anterior (Tabla 3. 9), se abordó su cuantificación, y así en la Tabla 3. 10 se muestran los porcentajes de los distintos tipos de grietas computados en cada EBC. Para asegurar la fiabilidad estadística se realizó el conteo de todas las grietas detectadas a lo largo de la longitud de ≈ 20 mm de cada recubrimiento. El número de grietas detectadas en esta longitud fue en mínimo de 50 y un máximo de 114. Se puede comprobar que la mayoría de grietas son superficiales, de carácter vertical y poquísimas tienen carácter horizontal, lo que minimiza el peligro de delaminación, que es el efecto más grave que puede ocurrir en un recubrimiento protector.

En las estructuras con la capa de anclaje de Si-m no se detectaron grietas transversales, ni inferiores y, en determinados casos, tampoco las continuas. Este comportamiento está asociado con el carácter metálico de la capa Si-m, lo que permite reducir las tensiones generadas durante el enfriamiento como consecuencia de las diferencias de contracción entre las distintas capas. También se puede observar que la estructura EBC3B_FG_n solo presenta dos tipos de grietas. Ni esta estructura ni la EBC4B_FG_n muestran la presencia de grietas transversales o continuas, que son las más críticas para la vida del recubrimiento.

Por otro lado, la delaminación de parte del recubrimiento, producida por grietas horizontales, sería más probable que ocurriese en una capa M75 según se desprende de los datos de la Tabla 3. 10. Dado que esta capa ocupa una posición intermedia en el sistema, su delaminación no dejaría el sustrato expuesto a las atmósferas de vapor de agua.

Tabla 3. 10 - Porcentajes de grietas en cada sistema EBC según proyectados.

Porcentaje (%)	Superficial	Coalescente	Transversal	Continua	Interior	Inferior	Horiz. M75	Horiz. M100
EBC1	37	22	31	1	7	1		
EBC2	22	21	34	20				2
EBC2_FG	47	16	8	13	3	7	5	
EBC3_FG	35	14	4	18	12	17	1	
EBC3B_FG_n	70	30						
EBC4B_FG_n	16	25			58		2	
EBC4B_n	41	14	2	20	13		10	
EBC5B_n	50	15		14	13			7

Por otra parte, a efectos comparativos se calculó la densidad de grietas. Esta se definió como el número de grietas por unidad de área (grietas/mm²) en la sección transversal de cada recubrimiento. Se decidió determinar la densidad por unidad de área en lugar de longitud, para normalizar por el espesor del recubrimiento. Los resultados se muestran en la Fig. 3. 25. La primera apreciación que resalta es la reducción significativa de la densidad de grietas con el aumento del número de capas en las estructuras que no tienen capa de anclaje de Si metálico ni capa superior de n-YSZ (las cuatro primeras en la representación de la Fig.3.24). Esto es debido, en principio, a que al aumentar el número de capas se está aumentando el espesor de la muestra sin que aumente significativamente el número total de grietas.

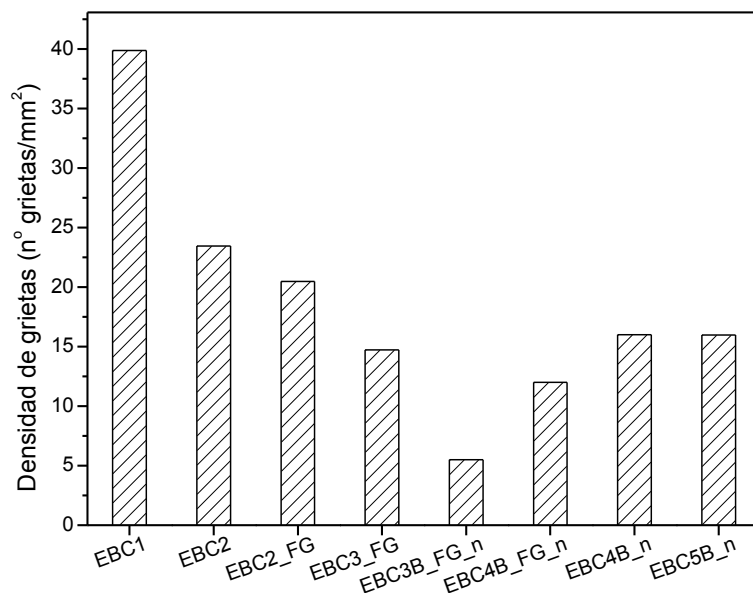


Fig. 3. 25 – Densidad de grietas en los recubrimientos.

La densidad de grietas de los recubrimientos con capa de anclaje de Si-m y capa superior de n-YSZ se encuentra en el intervalo 5 – 15 (grietas/mm²) (frente al 15 – 40 (grietas/mm²) de las anteriores), y dado que en estos recubrimientos se ha introducido una capa de alto coeficiente de expansión (YSZ), estos datos indican un diseño mejorado en estos recubrimientos. El ligero aumento de la densidad de grietas cuando se introducen capas intermedias (M50 y M75) para espesores totales de recubrimiento similares (ej. EBC4B_n frente a EBC3B_n) puede resultar sorprendente, ya que estas capas tienen coeficientes de expansión térmica intermedios y deberían ayudar a reducir las diferencias de expansión térmica entre la capa superior de ZrO₂ y la inferior de mullita. Sin embargo, no lo es tanto si se tiene en cuenta que las capas son bastante densas y por tanto poco flexibles.

En las arquitecturas que tienen la capa de silicio (Si), las grietas se detienen en esta capa y nunca alcanzan el sustrato de SiC. De hecho, la aplicación de una capa bimodal M100FG sobre esta capa y, a continuación, una capa superior de ZrO₂ bimodal nanoestructurada es la opción más efectiva para reducir la densidad de grietas (Fig. 3. 25), como consecuencia de la flexibilidad de estas capas ocasionada por la porosidad inducida. Esto nos da idea de la importancia que tienen las características de los polvos iniciales, condiciones de proyección y microestructura resultante en el comportamiento de los recubrimientos con M100FG [28] y n-YSZ [3].

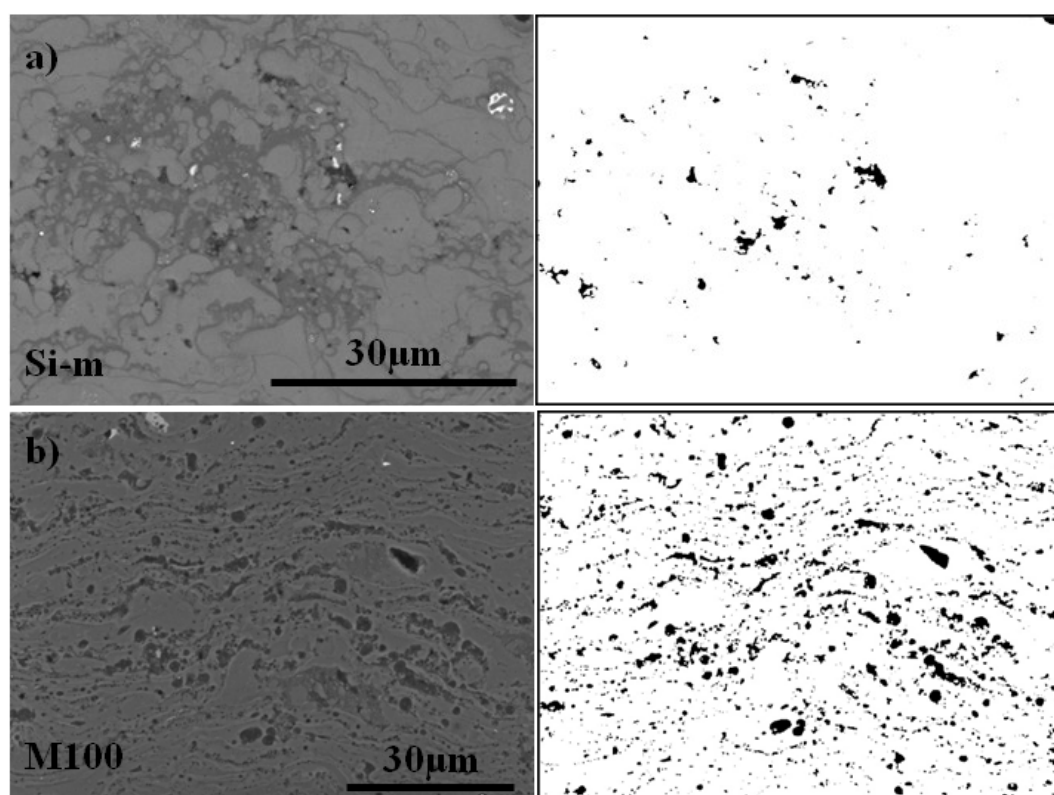
3.5.2. Cuantificación de la porosidad de los recubrimientos

Es importante obtener una estimación cualitativa y cuantitativa de la porosidad [2] para establecer una correlación de la microestructura/propiedades del recubrimiento.

La porosidad se cuantificó utilizando métodos de análisis de imagen, ya que permitía ver posibles diferencias entre las capas, dentro de un mismo recubrimiento, y también comparar porosidades entre recubrimientos distintos integrando los valores de cada capa. Se tomaron un mínimo de quince imágenes por capa en los diferentes recubrimientos que se transformaron en correspondientes imágenes binarias y se analizaron con un programa de análisis de imagen Image J 1.44 ((NIH), EEUU). En la Fig. 3. 26 se da un ejemplo de las imágenes reales y su respectiva imagen binaria. Se

contabilizaron más de 6000 poros por recubrimiento. El porcentaje de área de poros fue transformado en volumen atendiendo a la forma esférica de estos [29]. Se analizó la porosidad de cada capa y se agruparon los valores de porosidad obtenidos para cada composición, independientemente del sistema EBC del que formaba parte.

En algún caso, la imagen binaria recoge una grieta (Fig. 3. 26d), no obstante como no presentan prácticamente superficie no influyen de manera importante en el cómputo de poros. En general la morfología de los poros es esférica y tienen una distribución predominantemente interlamelar, como se aprecia claramente en las imágenes binarias. También se verificó que la porosidad tiene un 0.7 – 0.9 de esfericidad, esto es, con formas muy cercanas a una circunferencia perfecta pidiéndose considerar poros en su mayoría esféricos. Este análisis también puso de manifiesto que la porosidad no se distribuye homogéneamente en el recubrimiento sino que varía de capa a capa dependiendo pues de la composición de la misma.



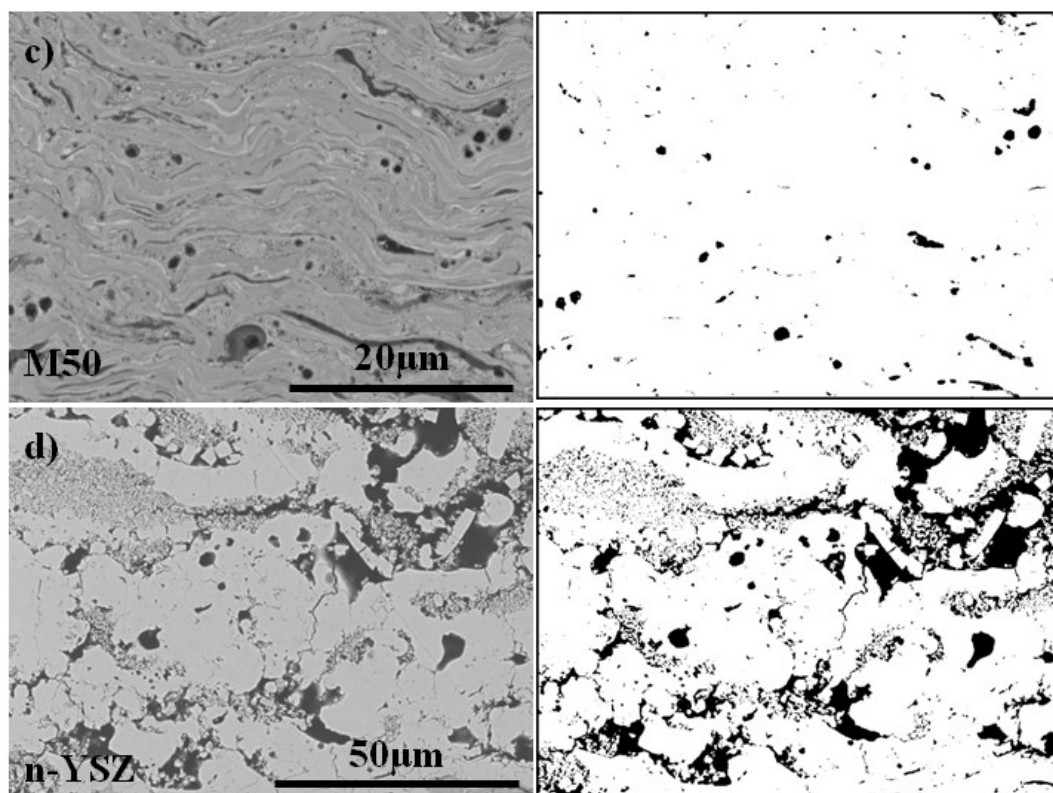


Fig. 3. 26 - Imágenes de las capas analizadas y su respectiva copia binaria.

En la Tabla 3. 11 se presentan los valores de porosidad de todas las capas. Se observa que los valores más elevados son de las capas M100FG (30 %) y n-YSZ (17%), en correspondencia con el mayor tamaño de los gránulos de partida y su estructura porosa [3, 28]. Las demás capas presentan porosidades $\leq 8\%$. La porosidad de recubrimientos de mullita a partir de polvos comerciales varía típicamente entre 2 y 16% [8-9]. La capa M75 presenta dos tipos de porosidad, una muy baja pertenecientes a las estructuras sin capa de anclaje y capa superior y otra más alta, en las demás estructuras. Esta diferencia en la porosidad no fue intencionada y se puede atribuir a distintos factores relacionados tanto con posibles variaciones de composición del polvo como factores derivados de la etapa de proyección, que pueden ser, variaciones en el flujo de gases y alimentación de polvo o discontinuidades en la proyección. La baja porosidad en la capa de Si-m y M50 asegura una buena protección, frente a los gases calientes y el vapor de agua, del sustrato de SiC.

Tabla 3. 11 – Porosidad en volumen de las capas en los recubrimientos según proyectados.

Capas	Si-m	M100-FG	M100	M75		M50	n-YSZ
Vol. (%)	2±1	30±7	8±3	2±1	11±3	2±1	17±3

Los valores de cada capa se utilizaron para estimar la porosidad total de los recubrimientos sumando la porosidad de cada capa, ponderada por su espesor en el recubrimiento. En la Fig. 3. 27 se muestra dicha porosidad total de una selección de recubrimientos con distinto número de capas. Los valores se extienden entre 5 y 11%, aumentan con la presencia de capas porosas (M100 FG y n-YSZ) y disminuyen con el número total de capas que lo componen (para arquitecturas de características similares, por ej. EBC1 vs EBC2 y EBC4B_n vs. EBC5B_n).

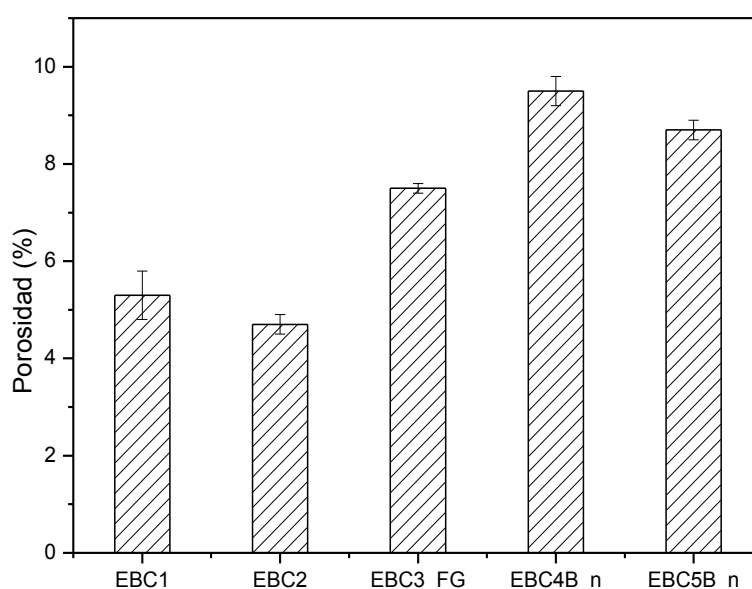


Fig. 3. 27 – Porosidad de los recubrimientos.

3.6. Propiedades mecánicas: dureza (H) y módulo elástico (E)

Propiedades como dureza y módulo elástico de los recubrimientos son parámetros muy importantes ya que una elevada dureza ofrece mayor resistencia a la abrasión causada por el impacto de partículas siempre presentes en una turbina [30-31]. Por otro lado, como ya se indicó anteriormente, un módulo elástico menor aporta mayor tolerancia

frente a las deformaciones [3]. Por lo tanto resulta útil conocer los límites en los que se mueven ambos parámetros en los recubrimientos desarrollados. Para ello se midieron el módulo elástico y la dureza de cada capa mediante un equipo de micro-indentación instrumentalizado ZHU 2.5, (Zwick GmbH & Co. KG, Alemania) (Anexo I) utilizando una punta de diamante tipo Vickers. La carga aplicada fue de 2.9 N, la velocidad de aplicación de la misma de 0.8 mm/min y el tiempo de residencia de 15 s.

El módulo elástico se determinó según el método de Oliver y Pharr de 1992 [32], desarrollado para equipos de nano-indentación, que está implementado en el presente equipo de micro-indentación. Este método presenta una técnica de análisis que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga de las indentaciones y provee un procedimiento justificable físicamente para determinar la profundidad de indentación correspondiente a la zona plástica. El área de contacto de indentación es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y por la geometría del indentador empleado. La curva obtenida, carga frente al desplazamiento (P-h) permite calcular la dureza, el módulo de Young, entre otras propiedades. En la Fig. 3. 28a) se muestra la sección transversal de una indentación en un material elasto-plástico y se identifican los parámetros usados en el análisis, en la Fig. 3. 28b) se muestra una curva típica de carga-descarga en función del desplazamiento de la punta del indentador.

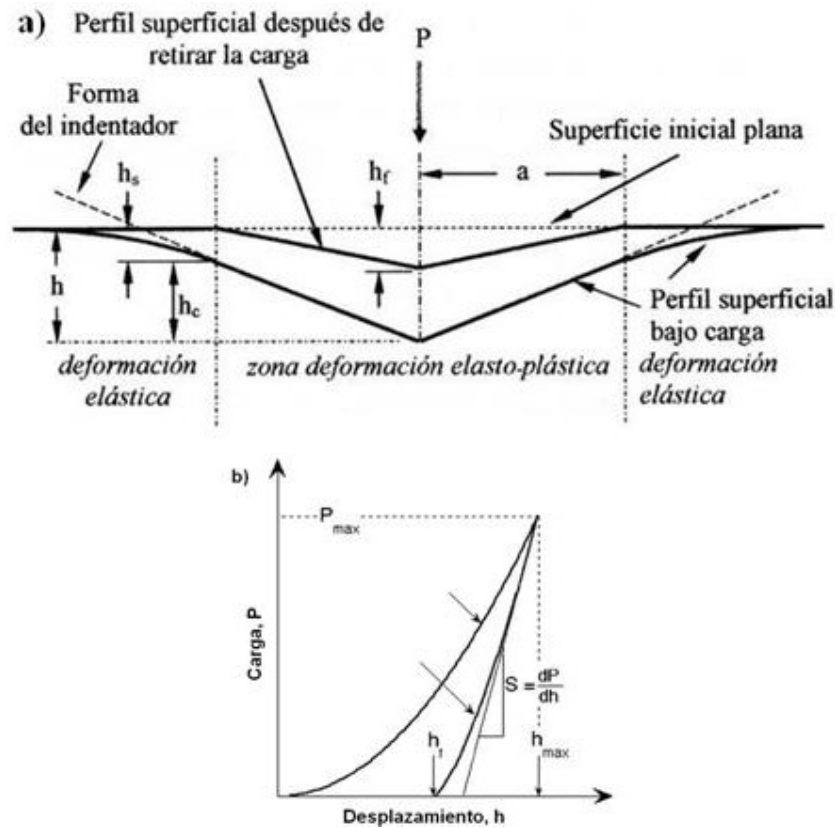


Fig. 3. 28 – a) Representación esquemática de la sección transversal de una indentación en un material elasto-plástico según el método de Oliver y Pharr [32] y b) curva de carga-descarga en función del desplazamiento de la punta del indentador. El parámetro S representa la rigidez.

Para una carga aplicada (P), la profundidad de penetración total (h) se puede expresar como:

$$(1) \quad h = h_c + h_s$$

Donde h_c es la profundidad de contacto real, esto es, la profundidad alcanzada durante la aplicación de la carga máxima y h_s es el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto (ver Fig. 3. 28a). En el punto final del proceso de carga, la penetración total es h_m (penetración máxima) y el radio del círculo de contacto real es a , esto es, la mitad de la diagonal ($d/2$) de la huella de indentación. El área de contacto real a carga máxima A_c queda determinada por la geometría del indentador y la profundidad de contacto real, h_c .

Durante la descarga, la deformación elástica alrededor del contacto real se recupera y en el punto final del proceso de descarga, la penetración del indentador es hf , esto es, cuando el indentador es completamente retirado, la profundidad de la impresión residual en la muestra es hf .

A partir de las curvas de carga y descarga (Fig. 3. 28b) medidas por el equipo se obtienen los parámetros experimentales necesarios para determinar la dureza y el módulo de elasticidad, ellos son: la carga máxima Pm , la penetración total a carga máxima hm y la rigidez del contacto al inicio de la descarga S (pendiente de la curva de descarga en hm).

Para determinar la profundidad de contacto real hc con la expresión (1), es necesario conocer la penetración total h medida experimentalmente y el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto hs , que se puede expresar como:

$$(2) \quad hs = \varepsilon \frac{Pm}{S}$$

Donde S es la pendiente $S=P/h$ al inicio de la descarga y ε es una constante que depende de la geometría del indentador que para la punta Vickers es igual a 0.75. Una vez obtenidas hs y hm su diferencia nos da la profundidad de contacto hc , de acuerdo con la expresión (2) e introduciendo esta cantidad en la función de área (determinada experimentalmente para cada indentador) se obtiene el área de contacto a carga máxima Ac y donde Pm es la carga máxima de indentación, de esta forma ya se puede calcular la dureza H y el módulo E con las expresiones (3) y (4):

$$(3) \quad H = \frac{Pm}{Ac}$$

$$(4) \quad Er = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{Ac}}$$

El módulo elástico obtenido en la expresión (4) es, en realidad, el módulo elástico reducido que combinado con el módulo elástico del indentador Ei se obtiene el módulo elástico efectivo Eef que es el utilizado:

$$(5) \quad E_{ef} = \frac{(1 - \nu^2)}{\left[(1/E_r) - \left\{ \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right\} \right]}$$

donde ν_i y ν_u son los coeficientes de Poisson del indentador y de la muestra, respectivamente, que se consideró 0.25 [33].

Experimentalmente, la rigidez (S) se determina en el intervalo de 95 a 60 % de la pendiente al inicio de la curva de descarga, donde el software por el método de Oliver y Pharr presentado anteriormente, determina el modulo elástico.

Es de esperar, debido a que hay una recuperación elástica durante la descarga, que la huella cambie de geometría. En estas condiciones la dureza calculada a través de técnicas de nano-indentación, aún cuando se cumpla la condición de hundimiento, será diferente a la dureza calculada a través de la medición del área de contacto después de retirada la carga, que es comúnmente utilizada en ensayos de micro y macro-indentación. La dureza se determinó después de retirado el indentador, tras la descarga, en el área de contacto proyectada, donde se midieron las diagonales de la huella directamente en la pantalla de visualización, esto es, utilizando un microscopio para su observación y se aplicó la expresión (6) [34-35] donde F está en Newton y d es la diagonal de la huella en milímetros.

$$(6) \quad H = \frac{0.1891 F}{d^2}$$

De cualquier forma las indentaciones presentan siempre desviaciones en el ángulo de contacto y tienen alguna redondez en su punta lo que obliga a corregir esta ecuación [36] que además de proveer conocer la geometría del indentador permite obtener la flexibilidad de la maquina. En nuestro caso los datos no se corrigieron por la flexibilidad de la maquina, ya que la elevada rigidez de la maquina comparada con las muestras no afectaba prácticamente al resultado, como se verá más adelante.

Se midieron tres muestras diferentes por cada composición (capa del recubrimiento), haciendo la media de 5 indentaciones bien definidas. En la Fig. 3. 29 se muestran varios ejemplos de las curvas de carga-descarga en función del desplazamiento de la punta, para las capas M100, M75 y M50. Tal como se puede observar, la capa M100 (Fig. 3. 29a) presenta mayores profundidades de indentación que las otras dos capas.

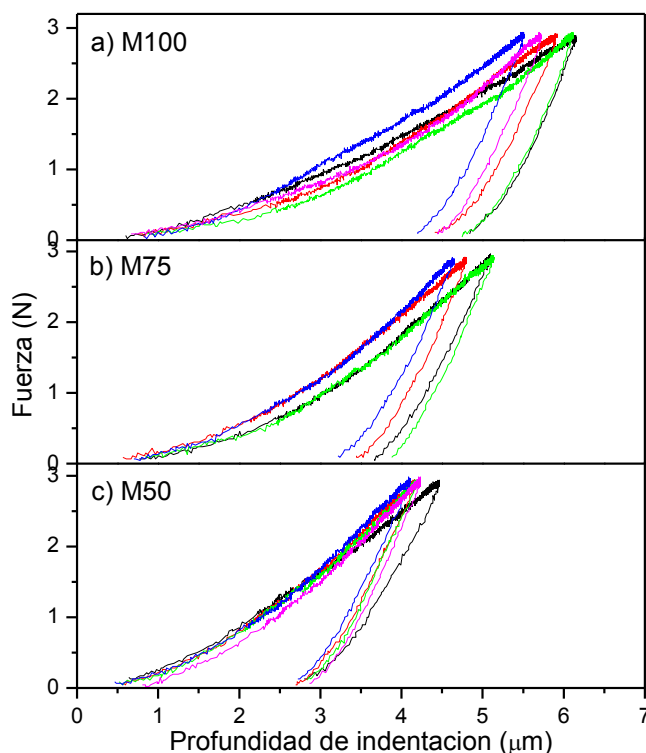


Fig. 3. 29 - Ejemplo de curvas de carga-descarga obtenidas del ensayo de micro-indentación Vickers en las capas: a) M100, b) M75 y c) M50 del recubrimiento EBC5B_n.

En la Fig. 3. 30 se muestran ejemplos de las huellas obtenidas y se puede observar que las diagonales están en torno a 20 - 30 μm . También se puede observar que hay una disminución de las diagonales en las capas que contienen ZrO_2 en su composición, (Fig. 3. 30a y c). Lo que también es visible en la curvas de la Fig. 3. 29 donde se observa una disminución de la profundidad de penetración en las capas M75 y M50. Esta disminución de la profundidad hace que el área de impresión sea más pequeña y tal como nos indica la expresión (6) una diagonal más pequeña resulta mayor dureza, lo que también se puede comprobar en la Tabla 12.

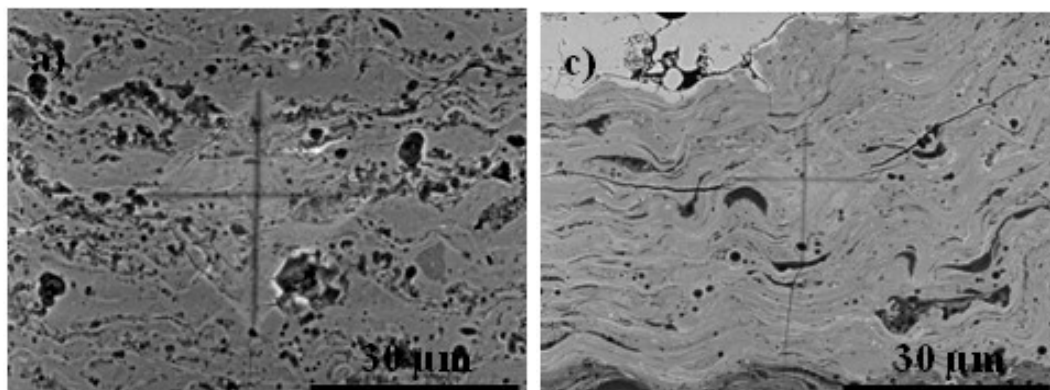


Fig. 3. 30 – Ejemplos de huellas de indentación en las capas: a) M100 y b) M50 del recubrimiento EBC5B_n.

En la Tabla 3. 12, se resumen los valores de referencia de dureza y modulo elástico de los materiales utilizados en los recubrimientos. Los valores de los materiales densos de silicio, mullita y YSZ son los reportados en la bibliografía [37-40]. Los valores de las mezclas fueron calculados por la regla de las mezclas [41]. También se presentan los valores obtenidos por la técnica de micro-indentación.

La capa de Si metálico muestra valores de H del orden de los reportados en la literatura para materiales metálicos densos de Si [37]. El valor de E medido para esta capa es incluso mayor (~120 GPa) que el reportado (99 GPa). Las capas M100FG presentan los valores más bajos de modulo elástico y dureza debido a su alta porosidad, siendo entre 50 y 60% inferiores a los valores del material denso. Cuando esta composición de mullita se proyecta en forma de recubrimiento casi denso (M100), los valores de modulo elástico y dureza aumentan y la reducción con relación a la mullita densa es de 40%. El que los valores sean más bajos que los de un material sinterizado se debe particularmente a la microestructura de *splats* en los recubrimientos proyectados por plasma [42]. Es interesante hacer notar que los valores de E del recubrimiento de mullita son superiores a los reportados para recubrimientos del mismo polvo original proyectados por llama que daban valores de 65 GPa [15] lo que puede deberse a la superior cristalinidad de los presentes recubrimientos. Es interesante destacar lo que observan Rohan y col. [43] en recubrimientos gruesos de mullita autosoportados, obtenidos con la técnica de pistola de plasma estabilizada con agua (WSPT), donde detectan una ligera disminución del valor de modulo elástico (57 GPa) después de un tratamiento de cristalización a temperatura de 1300 °C. Atribuyen esta disminución al microagrietamiento como consecuencia de la

recristalización, mientras que la cristalización durante la proyección no produce este efecto.

En relación a los valores experimentales de E y H de las capas M75 y M50, se verifica que al aumentar el contenido en ZrO_2 aumentan también dichos valores. El recubrimiento M75 presenta una reducción frente a los valores del material denso en volumen de 27 % para la dureza y 36% para el módulo elástico. La capa M50, presenta valores más elevados que las capas anteriores debido al alto contenido en ZrO_2 . Esta capa muestra una reducción en la dureza de solo el 20% respecto al material denso mientras que su módulo de elasticidad se reduce un 30%. La presencia de capas con mayor dureza y modulo elástico en los recubrimientos que tengan que actuar como capa superior es interesante ya que pueden sufrir la posible erosión y el impacto de partículas que penetran en la cámara de combustión. El E y H de la capa n-YSZ según proyectada es un 76% menor que la reportada para un el material denso (Tabla 3.12). Este resultado está en consonancia con la alta porosidad de este recubrimiento y la presencia de aéreas nanoestructuradas. El valor obtenido para E es comparable a los medidos por Lima y col. [3] mediante técnicas de ultasonidos (55 GPa).

Tabla 3. 12 - Valores del modulo elástico y dureza de los materiales densos y de las capas indentadas.

Valores de referencia	Si-m	Mullita		M75	M50	YSZ	n-YSZ
H(GPa)	10 [37]	10 [38]		11	12	13 [40]	
E(GPa)	99 [37]	195 [39]		198	202	210 [40]	
Recubrimientos							
Micro-indentación	Si-m	M100FG	M100	M75	M50	YSZ	n-YSZ
H(GPa)	11±1	4±1	6±1	8±2	10±1		3±1
E(GPa)	127±12	97±14	115±23	126±23	136±22		53±21

La dureza (H) y el módulo elástico (E) también se midieron por técnicas de nano-indentación en algunas de las capas, en concreto en las capas M100FG, M100 y M75, en colaboración con el grupo del IMI (Canadá) [33]. A continuación se presentan esos datos para comparar con los resultados descritos.

Los ensayos de nano-indentación instrumentada fueron realizados por el equipo del IMI en Canadá [33], con un *Nanoindenter G200* (Agilent Technologies Inc, Oak Ridge, EEUU) (Anexo I). La dureza (H) y el módulo de elasticidad (E) de cada capa se midieron a temperatura ambiente en la sección transversal pulida de la muestra, utilizando una punta de diamante Berkovich. La carga aplicada y la profundidad de la punta se midieron de forma continua durante cada ciclo de carga-descarga. Las medidas se realizaron con cargas entre 100 y 500 mN con tiempos de carga de 15 s y descarga (90% de los registros del segmento) de 20 s. Se realizaron 15 a 20 indentaciones en cada capa. Las indentaciones fueron realizadas en lugares seleccionados o en conjunto en forma de matrices, distanciadas unas de otras en un intervalo de 25-50 μm . En la Fig. 3. 31 se muestra un ejemplo de indentaciones realizadas en forma de matriz en una sección transversal del recubrimiento EBC2 [33].

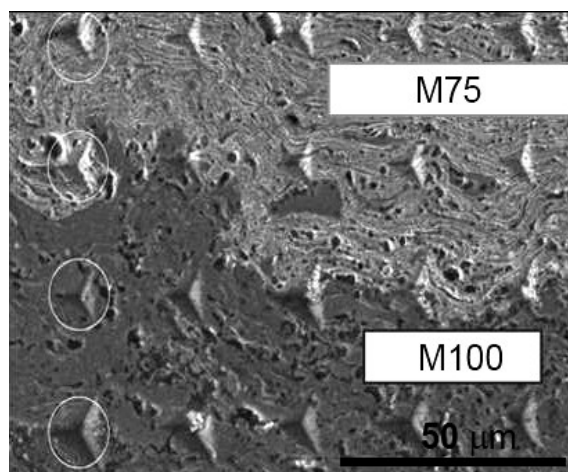


Fig. 3. 31 - Huellas de nano-indentación (punta Berkovich) en capas de M75 y M100 [33].

Se observó que en el intervalo de cargas de 250 a 500 mN los valores de H y E comienzan a estabilizarse. Esto quiere decir que los valores medidos representan una perspectiva global del material y no sólo de variaciones de pequeños volúmenes de su microestructura. El tamaño de las huellas a cargas de 500 mN es de aproximadamente 15

μm (Fig. 3. 30). Los típicos *splats* de material cerámico proyectado térmicamente presentan un espesor de ~ 1 a $3 \mu\text{m}$ [33] y el volumen piramidal triangular de la huella es de $\sim 80 \mu\text{m}^3$. De esta forma se verifica que la indentación cubre un grupo de muchos *splats* que junto con la porosidad inherente entre ellos ofrece una perspectiva más que local del módulo elástico y la dureza. Se supone que los valores de E y H medidos a 500 mN tendería a representar el comportamiento global de los recubrimientos.

En la Tabla 3. 13 se muestran los valores medios de dureza y el módulo de elasticidad a partir de las 15 huellas seleccionadas de cada capa. Analizando los valores obtenidos, no se observan grandes diferencias entre las dos técnicas. Esto es, por ejemplo, no se observa una disminución de los valores de E y H con el aumento de carga. La carga en la técnica de micro-indentación es 6 veces mayor que en la nano-indentación y no es apreciable de forma clara una disminución de los valores de la técnica de micro-indentación. Esto nos hace creer que la técnica de nano-indentación ya ofrece un volumen representativo del material. Se calculó el volumen de indentación de la técnica de micro-indentación y se verificó que es 130 veces mayor que el de nano-indentación, lo que sería de esperar ya que la carga es 6 veces mayor y la geometría de indentación es distinta. Es evidente que un mayor volumen de indentación es más representativo del material pero teniendo en cuenta que los valores no difieren mucho, se podría decir que la técnica de nano-indentación sería indicada para determinar la dureza y el módulo de elasticidad de estos sistemas multicapas.

Tabla 3. 13 - Valores medios de dureza y el módulo de elasticidad de las capas ensayadas.

Micro-indentación (2.9 N)	M100FG	M100	M75
H(GPa)	4 \pm 1	6 \pm 1	8 \pm 2
E(GPa)	97 \pm 14	115 \pm 23	126 \pm 23
Nano-indentación (0.5 N)	M100FG	M100	M75
H(GPa)	5 \pm 2	6 \pm 2	10 \pm 3
E(GPa)	90 \pm 19	118 \pm 17	142 \pm 21

3.7. Análisis de las tensiones residuales en sistemas multicapa elásticos

Los recubrimientos multicapa se utilizan a menudo en aplicaciones de ingeniería, tal como, componentes micro-electrónicos, ópticos y estructurales. En estas y otras aplicaciones, la integridad mecánica y el rendimiento de los dispositivos recubiertos están fuertemente influenciados por la tensión residual térmica.

Se han propuesto diferentes definiciones para las tensiones residuales. Por ejemplo, la definición dada por Almen y Black [44] considera que tensiones residuales son aquellas que de origen mecánico, térmico o químico, afectan a volúmenes comparables en tamaño al sistema total (macro escala) y que permanecen en el sistema después que se hayan eliminado cargas externas o distorsiones producidas en la estructura. Estas serían las "macro" tensiones, sin embargo también existen las "micro" tensiones residuales o intergranulares. Del mismo modo, Mura [45], define las tensiones residuales como "el auto-equilibrio de tensiones internas existentes en un cuerpo cuando no está expuesto a tensiones externas". Estas definiciones hacen hincapié en dos características de las tensiones residuales: 1) las tensiones deben estar en equilibrio entre las distintas partes del mismo cuerpo, y 2) las tensiones surgen por causas distintas a las tensiones aplicadas en un cuerpo, es decir, las intrínsecas del material.

En el caso de los sistemas basados en recubrimientos multicapa, el cuerpo utilizado en la definición anterior se convierte en un sistema compuesto de capas y de un sustrato. En tal caso, se debe considerar el acoplamiento de las tensiones en las capas y en el sustrato. Los modelos analíticos basados en los balances de fuerzas y momentos fueron desarrollados para predecir las tensiones residuales en estructuras multicapa, considerando el sistema con una dimensión lateral infinita.

Uno de los mayores problemas derivado de la técnica de proyección térmica es la generación de tensiones residuales especialmente en recubrimientos de elevado espesor $\approx 500 \mu\text{m}$ [46-48]. Las tensiones en estos sistemas pueden provenir de tres fuentes distintas. 1) Transformación de fase de algunos materiales cerámicos durante la etapa de enfriamiento, 2) el enfriamiento primario o proceso de solidificación de cada *splat* debido al rápido enfriamiento cuando choca con el sustrato y 3) el enfriamiento secundario, relativo a todo el sistema multicapa desde la temperatura de proyección hasta la

temperatura ambiente, es decir, el efecto del desajuste térmico creado por las distintas propiedades del material. A continuación se analizan ejemplos de estos tres efectos.

Transformación de fases y tensiones intrínsecas

La transformación de fase es considerada una de las fuentes de tensión residual, produciendo "tensiones intrínsecas" [49]. Un ejemplo de este efecto son las tensiones intrínsecas relativas a la transformación de fase en los recubrimientos de ZrO_2 no dopada y de materiales compuestos basados en ZrO_2 .

Enfriamiento primario y tensiones por solidificación de los *splats*

El segundo origen de tensión residual es el proceso de solidificación de *splats* en la parte superior del sustrato. En el impacto sobre el sustrato o sobre la capa previamente depositada, los *splats* se deforman hasta que alcanzan la temperatura de solidificación y se solidifican rápidamente. Durante la proyección por plasma, la temperatura de los *splats* es de 2500 - 3000 °C [24]. La velocidad de enfriamiento es elevada (10^6 °C/s) [17, 43, 50], y al impactar en el sustrato las pequeñas gotas adquieren 1 - 3 μm de espesor [33], se contraen y enfrían en milisegundos [23]. La contracción térmica de los *splats* se manifiesta en el sólido subyacente. Como el sustrato es más rígido que el *splat*, la solidificación generada en el enfriamiento primario viene acompañado de tensiones debido al esfuerzo de tracción, como se muestra en la Fig. 3. 32.

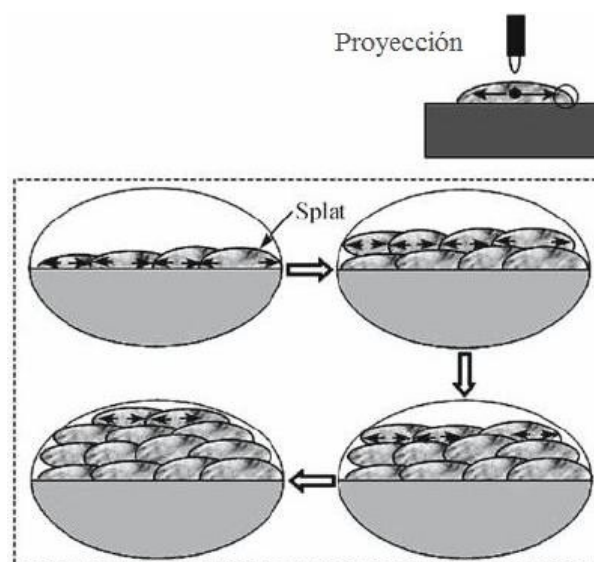


Fig. 3. 32 - Esquema de la extensión de las tensiones de tracción en el *splat* [51].

Varios son los factores que influyen en el nivel de tensiones por enfriamiento brusco de los *splats*, tales como: los parámetros de proyección, incluyendo la presión del gas, la velocidad de las partículas en vuelo, la temperatura del sustrato y la rugosidad de la superficie del sustrato. La proyección continua de material sobre la capa previamente depositada induce un esfuerzo de compresión por debajo de la capa actual. A medida que el espesor del recubrimiento aumenta, gran parte del esfuerzo de tracción residual inducido durante la solidificación puede ser compensado por el esfuerzo de compresión [52]. En general se puede considerar que las tensiones residuales generadas por la rápida solidificación de los *splats* no contribuyen de manera significativa al nivel de tensiones del recubrimiento [51].

Enfriamiento secundario y tensiones por enfriamiento brusco del sistema

El tercer mecanismo es el enfriamiento secundario, donde el recubrimiento se enfría desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente tras la proyección térmica. Se cree que la causa principal de generación de tensiones residuales después del enfriamiento es debido al desajuste entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato.

Se han desarrollado varios modelos analíticos para determinar las tensiones térmicas residuales en sistemas multicapa. Estos modelos, generalmente, se basan en la teoría clásica de flexión de miembros estructurales considerando que hay continuidad de la deformación en las intercaras del sistema multicapa. Como resultado, tanto el número de incógnitas a resolver como el número de condiciones de continuidad para resolver aumenta con el número de capas en el sistema [49, 53-55]. En tales casos, la obtención de un sistema de ecuaciones elementales es una tarea que o bien se resuelve mediante cálculos computacionales [49] o bien se simplifica suponiendo, por ejemplo, un módulo de elasticidad constante en todo el sistema [49, 53-54].

En el análisis de las tensiones térmicas en los sistemas bicapa, Hsueh y Evans [53] verificaron que podría ser utilizada una ecuación general para describir la distribución de tensiones en el sistema. Esta simplificación se logró por la descomposición de la deformación total en un componente de tensión uniforme y en un componente de flexión. En este caso, la condición de continuidad de deformación se satisface automáticamente. La ventaja del anterior análisis no es evidente para los sistemas de doble capa, debido a

que tanto este análisis, como otros análisis basados en la teoría clásica de flexión de componentes estructurales [53] contienen tres incógnitas y tres condiciones de contorno. Sin embargo, la ventaja del análisis Hsueh y Evans se hace evidente para los sistemas multicapa, porque sólo hay tres incógnitas por resolver y tres condiciones de contorno que cumplir. En primer lugar, se deriva un sistema de ecuaciones general y las aproximaciones de primer orden y de orden cero se formulan sobre la base de la solución exacta del sistema.

En los modelos basados en el análisis elástico, los resultados ilustran de forma efectiva las tendencias generales de la distribución de tensión residual teniendo en cuenta los desajustes de las propiedades del sustrato y del recubrimiento. Para la simplificación de estos modelos hay otros factores que no son tomados en cuenta. Tal como se había comentado anteriormente el hecho de considerar estas estructuras como sistemas con una dimensión lateral infinita permite suponer que dichas tensiones solo tienen efecto en el plano (in-plane). Esto elimina el efecto que pueden tener los extremos libres del sistema multicapa y la rugosidad en las intercaras, lo que podría modificar la distribución y la magnitud de la tensión residual en dichos recubrimientos multicapa [56].

En la Fig. 3. 33 se muestra esquemáticamente un sistema multicapa elástico, donde las n capas del sistema tienen espesores individuales t_i y están unidos secuencialmente a un sustrato con un espesor t_s a elevadas temperaturas. El subíndice i indica el número de capas del sistema y va desde 1 a n , donde la capa 1 es la que está en contacto directo con el sustrato. El sistema de coordenadas se define de tal manera que la intercara entre el sustrato y la capa 1 se encuentra en $z=0$, la superficie libre del sustrato se encuentra en $z=-t_s$ y la superficie libre de la capa más externa se encuentra en $z=h_n$.

El esquema de la Fig. 3. 33b) representa el efecto del enfriamiento a temperatura ambiente sobre las dimensiones de las capas teniendo en cuenta sus coeficientes de expansión térmica (CET) α_s y α_i del sustrato y las capas, respectivamente. Para determinar la distribución de tensiones en el sistema, se utiliza el desarrollo de Hsueh y Evans [53]. Primero, el sistema contrae de forma libre y diferencial debido al gradiente de temperatura ΔT y a los distintos CTE que dan deformaciones térmicas distintas en el sustrato y en las capas, $\alpha_s \Delta T$ y $\alpha_i \Delta T$, respectivamente. En el esquema de la Fig. 3. 33c) se representan tensiones de tracción y compresión uniformes para lograr una continuidad entre las capas, de tal manera que la deformación del sistema es constante (c) y la fuerza

sobre él, sea cero (Fig. 3. 33c). Finalmente, la flexión del sistema se produce debido a las tensiones asimétricas en el sistema (Fig. 3. 33d).

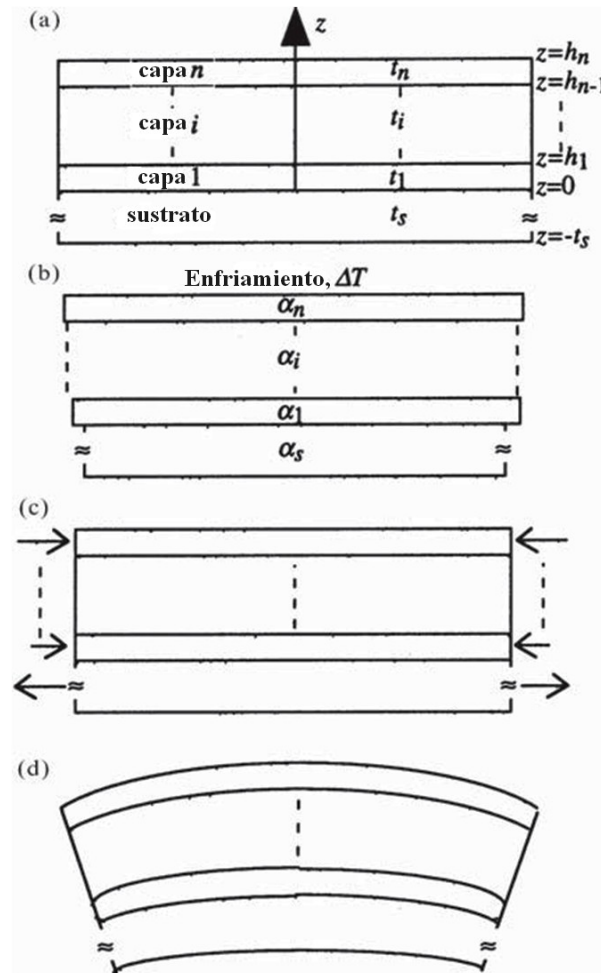


Fig. 3. 33 - Esquemas que muestran la flexión de un sistema multicapa, debido a las tensiones térmicas: (a) condición libre de tensión, (b) deformación libre, $\epsilon_i = \alpha_i \Delta T$ y $\epsilon_s = \alpha_s \Delta T$, debido a un cambio de temperatura, ΔT , (c) deformación uniforme, $\epsilon_i = \epsilon_s = c$, para mantener la compatibilidad del desplazamiento, y (d) flexión inducida por tensiones asimétricas.

Las tensiones normales en el sustrato y las capas, σ_s y σ_i se relacionan con las deformaciones mediante las ecuaciones (7) y (8) [53]:

$$(7) \quad \sigma_s = E_s(\epsilon - \alpha_s \Delta T) \quad (-t_s \leq z \leq 0)$$

$$(8) \quad \sigma_i = E_i(\varepsilon - \alpha_i \Delta T) \quad (i = 1 \text{ hasta } n)$$

Siendo E_s y E_i los módulos de elasticidad del sustrato y de las capas.

La solución exacta para las deformaciones y tensiones en todas las capas puede obtenerse de manera exacta [53]. Cuando el espesor de las capas es mucho menor que el del recubrimiento, como ocurre en el presente caso, las expresiones pueden simplificarse ignorando los términos mayores que 1 en t_i (aproximación de orden 1). Estas ecuaciones son válidas únicamente en zonas alejadas de los extremos, ya que los extremos son zonas singulares [53, 57].

Basado en esta aproximación, las expresiones que se obtienen para el cálculo de las tensiones residuales serían [53]:

$$(9) \quad \sigma_s = \frac{2}{t_s^2} \left(3z + 2t_s - \frac{2}{E_s} \sum_{j=1}^n E_j t_j \right) \sum_{i=1}^n E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T \quad (-t_s \leq z \leq 0)$$

$$(10) \quad \sigma_i = E_i \left[\alpha_s - \alpha_i + 4 \sum_{j=1}^n \frac{E_j t_j (\alpha_j - \alpha_s)}{E_s t_s} \right] \Delta T \quad (\text{para } i = 1 \text{ hasta } n)$$

Si el sistema multicapa es muy fino, el módulo elástico (E) es igual al módulo elástico corregido (E^*), sin embargo si las capas del sistema tienen una deformación plana se debe considerar el módulo biaxial que viene determinado por el coeficiente de Poisson (ν), por la siguiente expresión (11):

$$(11) \quad E^* = \frac{E}{(1-\nu)}$$

A continuación en la Tabla 3. 14 se presentan los parámetros utilizados para el cálculo de tensiones: módulo elástico corregido, coeficiente de expansión térmica, espesor promedio de cada capa y coeficiente de Poisson. Los valores que se presentan con referencias son valores tomados de la literatura, y los indicados con RM fueron calculados utilizando la regla de mezclas a partir de los datos para cada componente.

Tabla 3. 14 – Valores de modulo elástico teórico, experimental, corregido, coeficiente de Poisson, coeficiente de expansión térmico y espesor promedio de cada capa.

	Eteor. (GPa)	Eexp. (GPa)	Poisson	E* (GPa)	α (x10⁻⁶ °C⁻¹)	tm (μm)
SiC	350 [58]	-	0.14 [58]	422	4.02 [58]	3300
Si-m	99 [37]	127	0.24 [59]	130	4.6 [59]	73
M100FG	195 [39]	97	0.28 [60]	135	5.6	78
M100		115		160		111
M75	198 RM	126	0.29 RM	176	6.3	93
M50	200 RM	136	0.29 RM	192	8	48
n-YSZ	210 [40]	53	0.30 [61]	76	10 [61]	123

La tensión en el sustrato se calculó según la ecuación (9) para cada sistema multicapa y los resultados se muestran en la Fig. 3. 34. El sustrato se encuentra a tracción en la parte superior y a compresión en la parte inferior. Se observa que el gradiente de tensión vienen influenciado por el espesor del sistema y por el modulo elástico.

El eje de flexión viene definido como la línea en la sección transversal del sistema donde el componente de tensión de flexión es cero y fue determinado a partir de la expresión (12), donde t_b es la posición (altura) del eje de flexión [53].

$$(12) \quad t_b = -\frac{t_s}{2} \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i}{E_s t_s} \right)$$

Cabe señalar que el eje de flexión definido es diferente del eje neutro convencional definido en la teoría clásica de flexión. El eje neutro es la línea en la sección transversal del sistema donde el esfuerzo normal es cero [53].

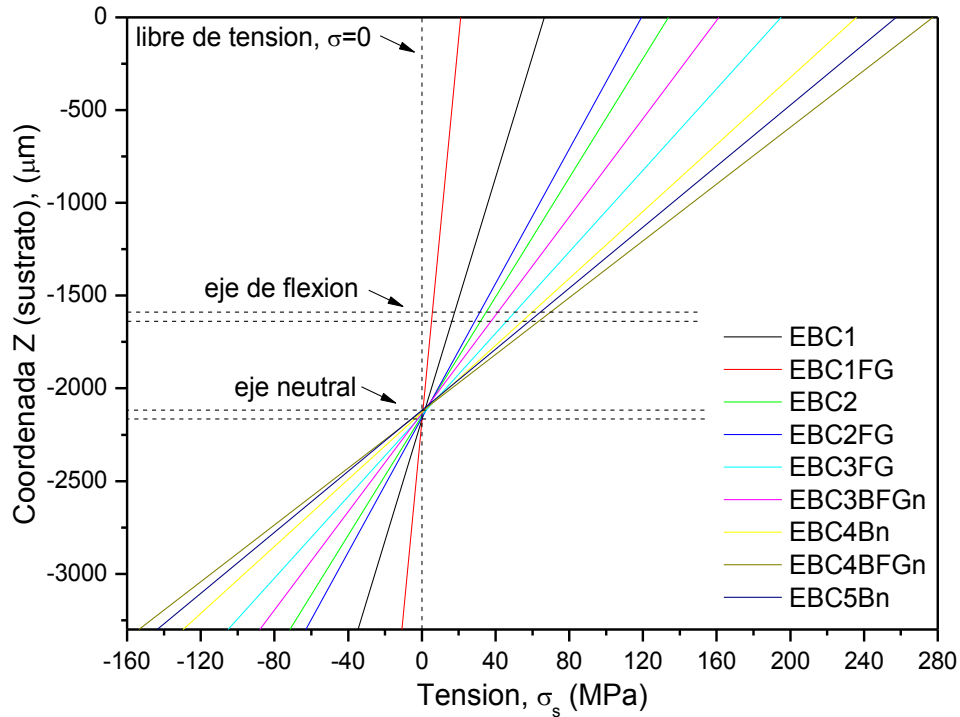


Fig. 3. 34 - Distribución de la tensión térmica a lo largo del sustrato de los distintos sistemas multicapa y posición del eje de flexión y del eje neutro.

Los resultados obtenidos para el resto de las capas se muestran la Tabla 3. 15 y también en la Fig. 3. 35a y b. Cada cambio de capa supone una discontinuidad en la tensión. Se puede destacar que las tracciones máximas se concentran en las capas M75 y M50, con valores superiores a los esperables en estos materiales compuestos. También las capas M100 muestran valores de tensiones residuales próximos a su modulo de rotura [39]. Esto es, en general, los valores de tracción aumentan un 200 – 300 MPa en las primeras capas, lo que para las composiciones con mullita estos valores están al límite del valor de resistencia a tracción ≈ 250 MPa [39, 62] de este material. La YSZ tiene una resistencia a tracción de ≈ 700 MPa [63] y los valores de tensión a tracción obtenidos del cálculo son de ≈ 550 MPa, tensión que este material puede soportar. Las capas mezcla (M75 y M50) presentan un aumento de tracción de ≈ 700 MPa entre ellas, lo que son saltos de tensión muy acentuados, tal como se puede ver en la Fig. 3. 35a y b. Ya entre las capas M50 y n-YSZ se observa una disminución de la tensión en 900 MPa. Este descenso, se atribuye a la capa porosa de n-YSZ, ya que contribuye la mayor flexibilidad y tolerancia.

Tabla 3. 15 - Valores de tensión residual de las distintas capas, σ_i (MPa)

	Si-m	M100_FG	M100	M75	M50	n-YSZ
EBC1			402			
EBC1FG		243				
EBC2			376	767		
EBC2FG		211		773		
EBC3FG		186		741	1480	
EBC3BFGn	49	198				565
EBC4Bn	18			723	1461	551
EBC4BFGn	1	159			1441	543
EBC5Bn	9		327	713	1451	547

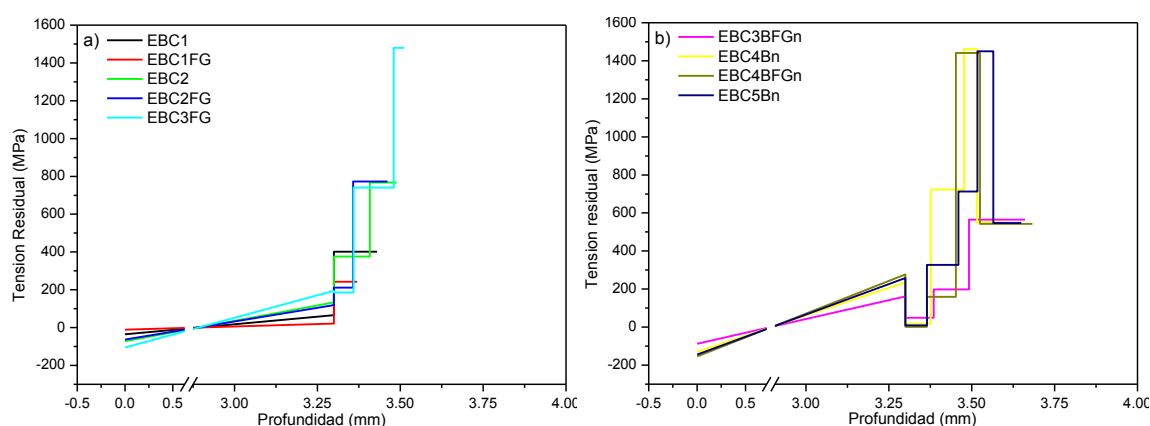


Fig. 3. 35 – Valores de tensión residual en cada una de las capas de los sistemas EBC: a) sistemas sin las capas Si-m y n-YSZ y b) sistemas más complejos.

En la Fig. 3. 36 se presentan las micrografías de todos los sistemas multicapas que comparando con sus respectivos valores de tensión y densidad de grietas se puede entender mejor el perfil de grietas presente en cada uno de los sistemas multicapas. Se han seleccionado zonas representativas de las grietas características de cada sistema.

En la Fig. 3. 36a) (sistema EBC1) se observan finas grietas verticales. El agrietamiento es debido al elevado valor de tracción (402 MPa) que sufre la capa M100, lo que sería de esperar pues la mullita suporta una tensión a tracción de 250 MPa. Tal como se había visto en la Fig. 3. 25 esta monocapa es la que presenta mayor densidad de grietas. En el sistema EBC1_FG (Fig. 3. 36b) no se observan grietas en la M100FG, en concordancia con el valor calculado de tensión residual.

Al proyectar una capa de M75 sobre la anterior M100 (Fig. 3. 36c) se produce una reducción de tracción en la capa M100 y la tensión generada por la capa M75 es ≈ 400

MPa superior a la subyacente, lo que se verifica la presencia de grietas más anchas que en la monocapa M100. Esto estaría explicado por el estado de tensiones generado por el enfriamiento secundario donde todo el sistema multicapa hace que la elevada tracción ejercida por la capa M75 cree grietas más anchas.

Cuando se depositan capas densas de M75 y M50 sobre la M100FG (Fig. 3. 36d y Fig. 3. 36e) las grietas verticales que se observan son probablemente generadas al depositar la capa densa de M75 según el mecanismo que se explicó en el párrafo anterior y por el elevado valor de tracción de esta capa. Un mecanismo similar explica la presencia de grietas en la capa M50 y al tener valores de tracción superiores la anchura de grietas en esta capa es mayor. Cuando las grietas alcanzan la capa M100FG cambian de sentido y se propagan horizontalmente siguiendo las zonas porosas e interfacial, pues son zonas débiles, sin propagarse dentro del sustrato.

Los siguientes sistemas presentan otra configuración. El sistema EBC3B_FG_n mostrado en la Fig. 3. 36f, está formado por una capa metálica (Si-m) y dos capas porosas (M100FG y n-YSZ). Estas capas presentan zonas de infundidos que junto con la capa de anclaje metálica ayudan a acomodar las tensiones reduciéndose de una forma drástica la presencia de grietas en los sistemas con esta configuración. De cualquier forma estas estructuras presentan el mismo orden de valores de tracción de las primeras, no obstante el carácter bimodal de las capas porosas y la deformación metálica de la capa de anclaje hace con que estas capas se comporten mejor a los esfuerzos de tracción resultando en un sistema multicapa con elevada resistencia al agrietamiento. Sin embargo, el sistema EBC4B_FG_n (Fig. 3. 36h), que se diferencia del anterior por una capa densa de M50 presenta grietas verticales en esta capa, lo que hizo aumentar la densidad de grietas un 20%.

En las arquitecturas EBC4B_n y EBC5B_n (Fig. 3. 36g y Fig. 3. 36i) la presencia de las capas M50, M75 y M100 densas hizo aumentar la densidad de grietas en comparación a la configuración EBC3B_FG_n un 25%. Se verificó que las grietas se propagan en las capas densas y que cambian su dirección al alcanzar la capa de Si-m por las uniones intersplats que en esta capa están oxidadas (26% O₂) como se vio en la Tabla 3. 3, y por tanto son zonas más frágiles.

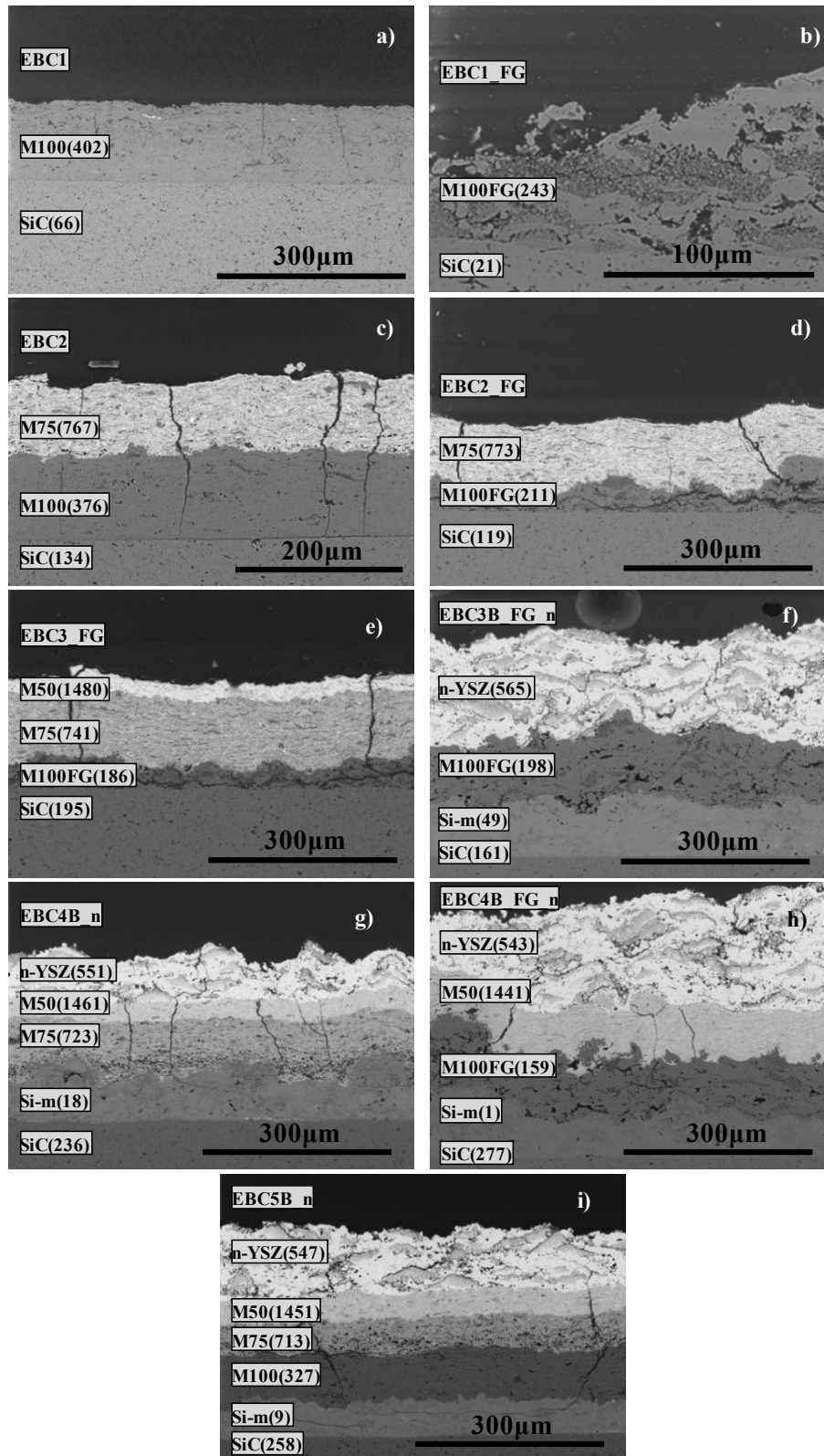


Fig. 3. 36 – Micrografías de los recubrimientos identificando las capas y los valores de tensión: a) EBC1, b) EBC1_FG, c) EBC2, d) EBC2_FG, e) EBC3_FG, f) EBC3B_FG_n, g) EBC4B_n, h) EBC4B_FG_n y i) EBC5B_n.

Atendiendo a la evolución de todos estos parámetros, concluimos que los recubrimientos multicapa de mullita/YSZ tienen un gran potencial para resistir a las condiciones estrictas de trabajo presentes en las turbinas de gas. Además dentro de las estructuras estudiadas se encontró que las estructuras con un cierto tipo de porosidad homogéneamente distribuida y cantidad (~25%) reducen las tensiones residuales en las capas y por tanto aumenta la integridad del sistema.

3.8. Análisis por micro-espectroscopia Raman de los recubrimientos

En algunos recubrimientos seleccionados se obtuvieron espectros Raman en las secciones transversales de los recubrimientos. Se analizó la estructura EBC3FG según proyectada en tres zonas del recubrimiento con un análisis lineal (Anexo I). En la Fig. 3. 37a se puede observar una de las líneas de análisis de este recubrimiento. Los espectros promedio de las capas de composición M75 y M50 se recogen en la Fig. 3. 37b.

Las bandas típicamente encontradas por Limarga y Clarke [64] en una YSZ (7% Y_2O_3) conteniendo la fase t' , y son 145, 258, 318, 461, and 638 cm^{-1} . El desplazamiento de estos picos se puede utilizar para determinar el estado de tensiones residuales en el material, utilizando el conveniente calibrado para obtener los coeficientes piezo-espectroscópicos [64]. Hay que destacar que los picos de mullita prácticamente no se distinguen pues son de muy baja intensidad Raman comparados con los picos de la YSZ presentando una gran banda de fluorescencia. El estudio detallado del espectro Raman de la mullita se presenta en la sección 4.5 del capítulo 4.

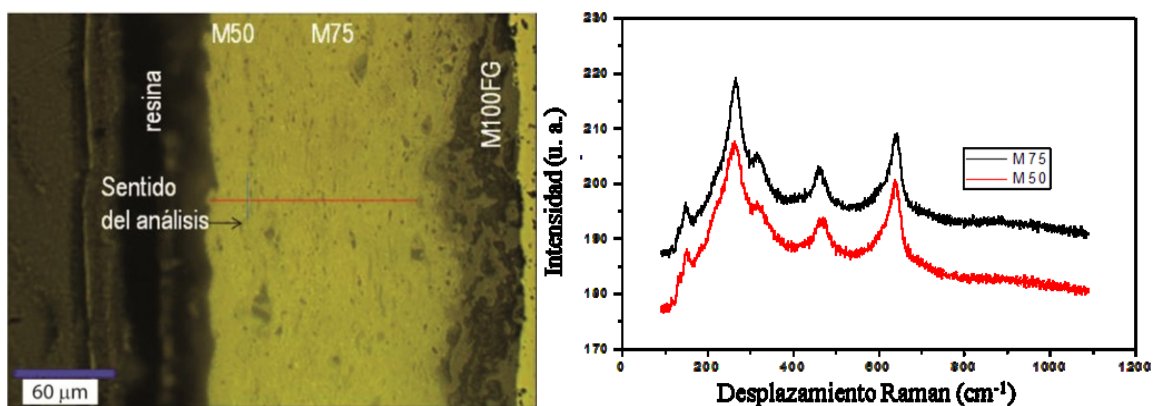


Fig. 3. 37 - a) Imagen óptica (x20) de la sección transversal del recubrimiento EBC3FG mostrando la línea sobre la que se acumulan los espectros, b) espectros promedio de las capas M75 y M50.

En la Fig. 3. 38 se representa el desplazamiento del pico 260 cm^{-1} de la $t\text{-ZrO}_2$ en función del barrido de cada una de las 3 líneas, se observa que hay bastante dispersión pero la tendencia en los tres casos es el desplazamiento hacia menores valores al cambiar de la capa la M75 a M50 capa.

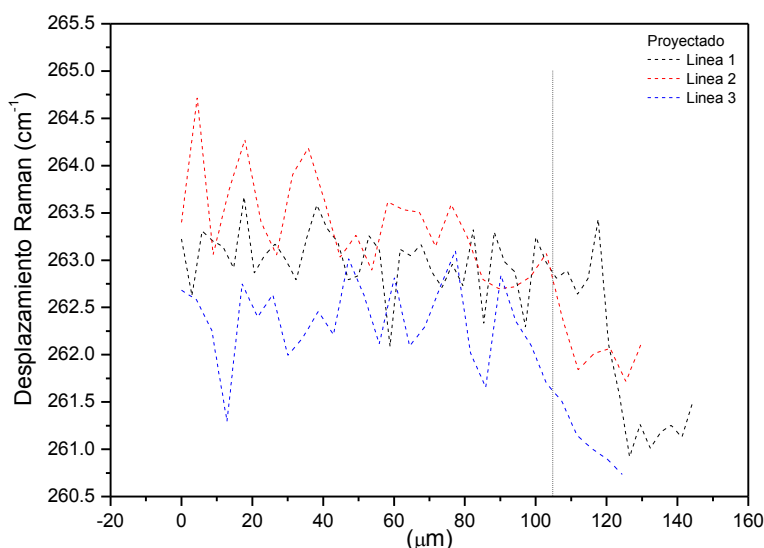


Fig. 3. 38 - Posición del pico Raman de 260 cm^{-1} a lo largo de tres líneas distintas que atraviesa el recubrimiento transversalmente en el recubrimiento EBC3-FG. El trazo vertical separa las zonas de M50 (derecha) y M75 (izquierda) del recubrimiento.

Si observamos el corrimiento de la banda Raman elegida para tres compactos sinterizados de composiciones M75, M50 e YSZ se ve claramente que también hay

corrimiento de este pico Fig. 3. 39, con lo que no se puede adscribir directamente al estado de tensiones presentes en las capas, sin una calibración previa de los coeficientes piezo-espectroscópicos en cada sistema.

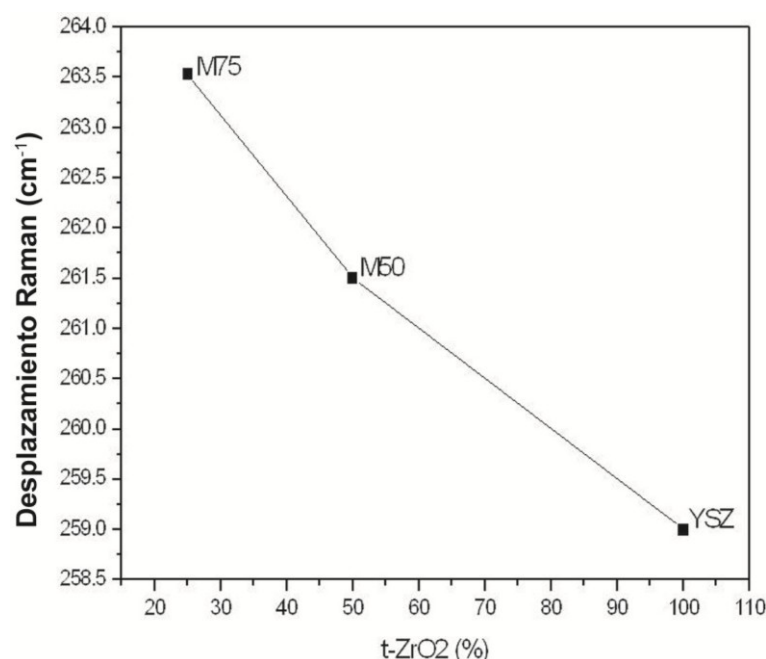


Fig. 3. 39 - Posición del máximo de la banda Raman de 260 cm^{-1} en función de la composición de la capa en el recubrimiento.

No obstante, se comprobó que realizando barridos similares para la obtención de espectros Raman en el mismo tipo de recubrimiento pero envejecido durante 500 h a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (la discusión de los demás efectos de los envejecimientos se realizará en el capítulo siguiente), la posición del pico de 260 cm^{-1} se desplazaba en todos los casos a valores mayores, como se aprecia en al Fig. 3. 40. Este efecto, por tanto no es debido, exclusivamente, a la composición sino a un cambio en el estado de tensiones residuales con el envejecimiento. En el caso de esta banda, los desplazamientos hacia valores mayores suponen mayores tracciones en el material de t-ZrO_2 puro, y es de suponer que también en los materiales compuestos de los que esta composición forma parte.

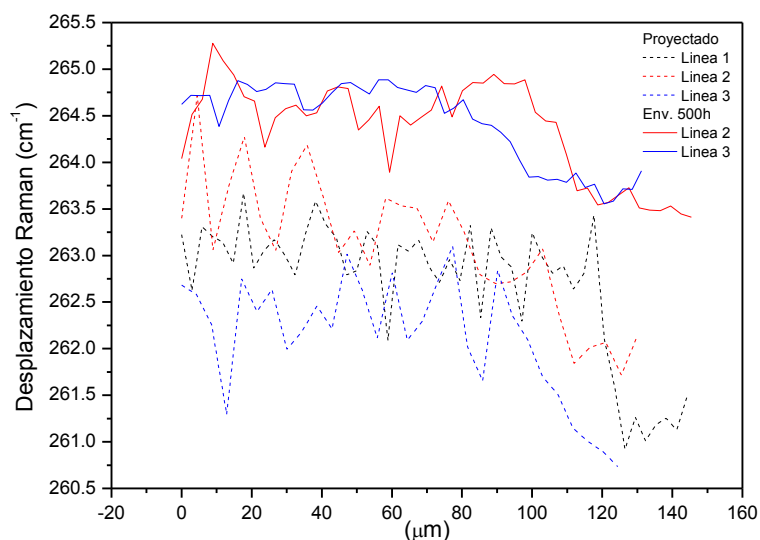


Fig. 3. 40 - Posición del pico Raman de 260 cm^{-1} a lo largo de dos líneas distintas que atraviesan transversalmente el recubrimiento EBC3FG envejecido 500 h. Junto a estas se muestran los análisis realizados en la misma muestra según proyectada (Fig. 3. 38) para su comparación.

También se realizaron análisis de área (Anexo I) Raman en un recubrimiento de 5 capas (EBC5B_n), después de un envejecimiento de 100 ciclos, y se analizó el corrimiento de la banda de 260 cm^{-1} en una ventana que ocupaba tres capas (n-YSZ, M50 y M75). Los espectros de las diferentes capas, salvo la de M75, son muy similares (Fig. 3. 41). De nuevo el desplazamiento relativo de la banda hacia valores mayores nos indica el cambio en composición desde la YSZ a la M50 y la M75, como se ve claramente en la regla de desplazamientos de la Fig. 3. 41.

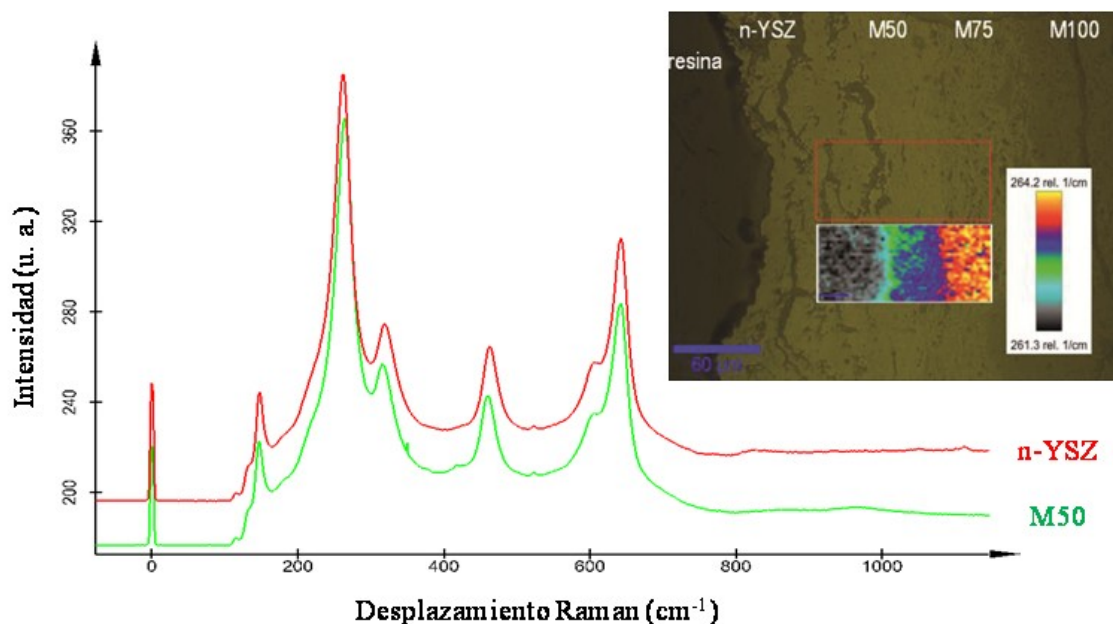


Fig. 3. 41 - Espectros promedio de las capas de YSZ y M50 en un recubrimiento EBC5B_n después de 100 ciclos de envejecimiento y sección transversal del mismo mostrando la área de análisis Raman y la regla de desplazamiento en función del color.

En el siguiente capítulo se abordará el estudio de la corrosión en estos sistemas, evaluando si la presencia de este porcentaje de porosidad compromete su comportamiento en este sentido.

Bibliografía

1. Davis, J.R., *Handbook of thermal spray technology*, ed. T.S.S.T. Committee. 2004: ASM International.
2. Wang, Z., et al., *Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings*. Acta Materialia, 2003. **51**(18): p. 5319-5334.
3. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering A, 2008. **485**(1-2): p. 182-193.
4. Lee, K.N., et al., *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1299-1306.
5. Jiansirisomboon, S., et al., *Low pressure plasma-sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposite coatings from different feedstock powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(6): p. 961-976.
6. Lee, K.N., *Protective Coatings for Gas Turbines*, C.S. University and N.G.R. Center, Editors.
7. Lee, K.N., *Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000. **122**(4): p. 632-636.
8. Mao, H., M. Selleby, and B. Sundman, *Phase Equilibria and Thermodynamics in the Al₂O₃–SiO₂ System—Modeling of Mullite and Liquid*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(9): p. 2544-2551.
9. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(1): p. 40-63.
10. Lima, R.S., A. Kucuk, and C.C. Berndt, *Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering A, 2002. **327**(2): p. 224-232.

11. Bannier, E., et al., *Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(2–3): p. 378-386.
12. Toma, F.-L., et al., *Microstructures and Functional Properties of Suspension-Sprayed Al₂O₃ and TiO₂ Coatings: An Overview*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1): p. 262-274.
13. Pena, P. and S. De Aza, *The zircon thermal behaviour: effect of impurities - Part I*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(1): p. 135-142.
14. Garcia, E., et al., *Crystallization studies in mullite and mullite-YSZ beads*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(10): p. 2003-2008.
15. Cano, C., et al., *Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(11): p. 2191-2197.
16. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics*. 1993, THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE NATIONAL AERONAUTICS: USA.
17. Di Girolamo, G., et al., *Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1389-1395.
18. McPherson, R., *Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina*. Journal of Materials Science, 1973. **8**(6): p. 851-858.
19. Di Girolamo, G., et al., *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*. Ceramics International, 2010. **36**(8): p. 2273-2280.
20. Witz, G., et al., *Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 2935-2940.
21. Tsipas, S.A., *Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(1): p. 61-72.
22. Tsipas, S., et al., *The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(3): p. 370-376.

23. Kuroda, S., T. Dendo, and S. Kitahara, *Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure*. Journal of Thermal Spray Technology, 1995. **4**(1): p. 75-84.
24. Wang, Y., et al. *Mullite coatings produced by APS and SPS: Effect of powder morphology and spray processing on the microstructure, crystallinity and mechanical properties*. 2009. Las Vegas, NV.
25. Jadhav, A.D. and N.P. Padture, *Mechanical properties of solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(20): p. 4976-4979.
26. Taylor, T.A., *THERMAL BARRIER COATING FOR SUBSTRATES AND PROCESS FOR PRODUCING IT*. 1991.
27. Karger, M., R. Vaßen, and D. Stöver, *Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(1): p. 16-23.
28. Garcia, E., et al., *Porous mullite and mullite-ZrO₂ granules for thermal spraying applications*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(17-18): p. 4304-4311.
29. International, A., *Practical guide to image analysis*. 2000: ASM International.
30. Chen, X., et al., *Foreign object damage in a thermal barrier system: Mechanisms and simulations*. Materials Science and Engineering A, 2003. **352**(1-2): p. 221-231.
31. Oka, Y.I., et al., *Evaluation of erosion and fatigue resistance of ion plated chromium nitride applied to turbine blades*. Wear, 2007. **263**(1-6 SPEC. ISS.): p. 379-385.
32. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1580.
33. Cojocaru, C.V., et al., *Mechanical behavior of air plasma-sprayed YSZ functionally graded mullite coatings investigated via instrumented indentation*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(1-2): p. 100-107.

34. Cano, C., *Recubrimientos cerámicos con aplicación en barreras térmicas y ambientales*, in *Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)*. 2008, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
35. Elssner, G., et al., *Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation*. 145, ed. Elsevier. 1999.
36. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(1): p. 3-20.
37. International, A.S.M., *ASM Handbook, Volume 02 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 1990.
38. Garrido, L.B., et al., *Hardness and fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting*. Materials Science and Engineering A, 2006. **419**(1-2): p. 290-296.
39. Osendi, M.I. and C. Baudín, *Mechanical Properties of Mullite Materials*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(2 SPEC. ISS.): p. 217-224.
40. Vassen, R., et al., *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(8): p. 2023-2028.
41. Sekino, T. and K. Niihara, *Fabrication and mechanical properties of fine-tungsten-dispersed alumina-based composites*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(15): p. 3943-3949.
42. Li, Y. and K.A. Khor, *Mechanical properties of the plasma-sprayed Al₂O₃/ZrSiO₄ coatings*. Surface and Coatings Technology, 2002. **150**(2-3): p. 143-150.
43. Rohan, P., et al., *Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying*. Ceramics International, 2004. **30**(4): p. 597-603.
44. Almen, J.O. and P.H. Black, *Residual stresses and fatigue in metals*. 1963: McGraw-Hill.
45. Mura, T., *Micromechanics of Defects in Solids*. 1987: Kluwer Academic Pub.
46. McGrann, R.T.R., et al., *The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminum*. Surface and Coatings Technology, 1998. **108-109**(1-3): p. 59-64.

47. Ünal, O. and D.J. Sordellet, *In-plane tensile strength and residual stress in thick Al₂O₃ coatings on aluminum alloy*. Scripta Materialia, 2000. **42**(7): p. 631-636.
48. Chiu, C.C. and Y. Liou, *Residual stresses and stress-induced cracks in coated components*. Thin Solid Films, 1995. **268**(1-2): p. 91-97.
49. Teixeira, V., *Mechanical integrity in PVD coatings due to the presence of residual stresses*. Thin Solid Films, 2001. **392**(2): p. 276-281.
50. Zhou, X., et al., *Metastable phase formation in plasma-sprayed ZrO₂ (Y₂O₃)-Al₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1415-1420.
51. Zhang, X., et al., *Residual stresses in coating-based systems, part I: Mechanisms and analytical modeling*. Frontiers of Mechanical Engineering in China, 2007. **2**(1): p. 1-12.
52. Elsing, R., O. Knotek, and U. Balting, *The influence of physical properties and spraying parameters on the creation of residual thermal stresses during the spraying process*. Surface and Coatings Technology, 1990. **41**(2): p. 147-156.
53. Hsueh, C.H., *Thermal stresses in elastic multilayer systems*. Thin Solid Films, 2002. **418**(2): p. 182-188.
54. Zhang, N.H., *Thermoelastic stresses in multilayered beams*. Thin Solid Films, 2007. **515**(23): p. 8402-8406.
55. Hsueh, C.H., *Stress distribution and curvature in graded semiconductor layers*. Journal of Crystal Growth, 2003. **258**(3-4): p. 302-309.
56. Chen, J.J. and S.T. Tu, *Creep fracture parameters of functionally graded coating*. Journal of the Chinese Institute of Engineers, Transactions of the Chinese Institute of Engineers, Series A/Chung-kuo Kung Ch'eng Hsueh K'an, 2004. **27**(6): p. 805-812.
57. Kovalev, S.P., P. Miranzo, and M.I. Osendi, *Finite element simulation of thermal residual stresses in joining ceramics with thin metal interlayers*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(9): p. 2342-2348.
58. SA, H.; Available from: <http://www.hexoloy.com/hexoloy-sic-physical-properties>.
59. m, S.; Available from: <http://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/>.
60. Burgos-Montes, O., R. Moreno, and C. Baudín, *Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(4): p. 857-863.

61. Arai, M., E. Wada, and K. Kishimoto, *Residual Stress Analysis of Ceramic Thermal Barrier Coating Based on Thermal Spray Process*. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2007. **1**(10): p. 1251-1261.
62. Schneider, H., J. Schreuer, and B. Hildmann, *Structure and properties of mullite-A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 329-344.
63. Kondoh, J., et al., *Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **365**(1-2): p. 253-258.
64. Limarga, A.M. and D.R. Clarke, *Piezo-Spectroscopic Coefficients of Tetragonal-Prime Yttria-Stabilized Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(4): p. 1272-1275.

Capítulo 4. Ensayos de envejecimiento – Corrosión por vapor de agua

4.1. Ensayos de envejecimiento

En el capítulo anterior se presentaron y describieron los distintos sistemas EBC planteados en esta Tesis, mostrando las características de los recubrimientos según proyectados térmicamente. El siguiente paso en la validación o no de estos sistemas como EBCs es estudiar su comportamiento en atmósferas simuladas de combustión. En la literatura se pueden encontrar distintos ensayos de envejecimiento [1-3]. La mayoría de estos están basados en los ensayos de envejecimiento a los que son sometidas las barreras térmicas (TBCs); ensayos de alta temperatura (≈ 1300 °C) durante un número determinado de horas o ciclos. Las altas temperaturas se pueden conseguir introduciendo los recubrimientos en hornos o en bancos de pruebas [4-5] en los cuales el sistema sustrato/recubrimiento se calientan mediante un quemador de gas [4-5] o una turbina [3] y posteriormente se enfrían con aire comprimido u otro gas a presión. Tomando esto como base, distintos autores han modificado los ensayos para simular de una forma más próxima a la realidad los distintos factores que afectan a los recubrimientos TBC en condiciones normales de trabajo. Algunos estudiaron el efecto que tienen los contaminantes del combustible empleado en las turbinas como el Na [4, 6] o el V [6], que dan lugar a fases líquidas que reaccionan con el recubrimiento. Otros, estudiaron el efecto de la contaminación por arena de los motores de aviación, que ocurre cuando estos tienen que operar en zonas de desierto, lo que produce tanto abrasión como formación de fases líquidas [7-8]. Incluso, debido a los problemas que generó a nivel mundial la erupción del volcán Eyjafjalla con la expulsión de cenizas, se estudiaron los efectos que estas producen sobre los recubrimientos convencionales y qué composiciones de TBC minimizarían estos efectos [9]. En el caso de las EBC, cuyo estudio está aún en fase experimental, la modificación principal que se realiza en los ensayos es el generar atmósferas de vapor de H_2O , ya que, como se explicó en la introducción de esta Tesis es el agente principal que actúa en la corrosión a alta temperatura de las cerámicas basadas en Si [10-12]. Los trabajos de envejecimiento simulado en barreras ambientales de mullita utilizan temperaturas en el rango 1200-1500 °C con velocidades de flujo de 2,2-30 m/s de las mezclas aire-vapor de agua, utilizando hornos similares a los que se utilizan para TBC [1-3, 13].

Los sistemas EBC descritos en el Cap. 3 se ensayaron en condiciones similares a las descritas en la literatura para estos sistemas [1-3]. La temperatura de ensayo fue 1300 °C y se hizo fluir la mezcla 10 O₂/90 H₂O (% en volumen), a 1 atm de presión en flujo continuo de 3.5 cm/s. En estas condiciones los recubrimientos fueron sometidos a dos tipos de ensayos. Ensayos isotérmicos durante 100 y 500 h, y dos ensayos cíclicos, en los que los recubrimientos se mantenían a 1300 °C durante 2 h, y se retiraban del horno, permaneciendo durante 30 min enfriándose a temperatura ambiente, este procedimiento se repitió 50 y 100 veces, respectivamente.

Para la realización de los ensayos, los sustratos recubiertos con dimensiones de 2.5 x 2.5 cm se introdujeron en un horno de alta temperatura formado por un tubo horizontal de alúmina de 5 cm de diámetro y provisto en su interior de un soporte formado por cuatro varillas de alúmina para la sujeción de las muestras. A través de un tubo metálico situado en uno de los extremos del tubo de alúmina se inyectaba el vapor de agua producido en una caldera, mezclado con el aire comprimido. La unión entre el tubo metálico y el de alúmina estaba sellada para evitar fugas de vapor. Además, se calentaba el tubo metálico para evitar la condensación del vapor de agua antes de ser inyectado en el horno. La mezcla de aire/vapor se controlaba mediante controladores de caudal másico calibrados tanto para el vapor de agua como para el aire. Para los ensayos de ciclado las muestras fueron introducidas y extraídas con la ayuda de un brazo mecánico (*STT-1700-2.0-18*, Sentro Tech, Estados Unidos) controlado a través del software LabView. Este banco de ensayos fue desarrollado e implementado en el Industrial Materials Institute (IMI) del NRC canadiense.

En la Tabla 4. 1 se muestran las referencias de las muestras junto con las capas que las componen (arquitectura) y el tipo de ensayo al que han sido sometidas.

Tabla 4. 1 – Tabla resumen de las muestras envejecidas.

Referencia	Arquitectura	Ensayos de envejecimiento			
		Isotérmicos		Ciclados	
		100 h	500 h	50 C	100 C
EBC1	M100	*			
EBC2	M100/M75	*	*		
EBC2_FG	M100-FG/M75	*	*		
EBC3_FG	M100-FG/M75/M50	*	*		
EBC3B_FG_n	Si/M100_FG/n-YSZ			*	*
EBC4B_n	Si/M75/M50/n-YSZ	*		*	*
EBC4B_FG_n	Si/M100-FG/M50/n-YSZ			*	*
EBC5B_n	Si/M100/M75/M50/n-YSZ	*		*	*

4.2. Características de los recubrimientos envejecidos

Como se indicó en el Cap. 1, uno de los efectos posibles de la corrosión por vapor de agua es la pérdida de material debida la formación de especies volátiles. Esta pérdida de masa se ha estudiado utilizando microbalanzas que detectan la reducción del peso con el tiempo en ensayos estáticos [10-12]. En el caso de sustratos recubiertos sometidos a tratamientos cíclicos en los que estos son introducidos y sacados en hornos repetidamente, esta medida se hace extremadamente difícil. Además, habría que tener en cuenta el efecto de la atmósfera sobre el sustrato no recubierto.

Como alternativa para detectar una posible pérdida de masa se midió el espesor total de los recubrimientos y de cada una de las capas antes y después de los ensayos. La propia variabilidad de los espesores medidos en los recubrimientos según proyectados no permitió encontrar ninguna variación de los espesores asociados al envejecimiento.

En este trabajo se ha optado por una caracterización minuciosa de la microestructura y composición de los recubrimientos envejecidos, acompañada de una determinación del agrietamiento que experimentan y de las propiedades mecánicas de las capas. A continuación se muestran los resultados más significativos, discutidos de forma

comparativa con los obtenidos para los recubrimientos según proyectados y con los descritos en la literatura por otros autores.

4.2.1. Análisis microestructural y composición química.

El análisis microestructural y determinación de la composición química de los recubrimientos ensayados se realizaron de forma análoga a la mostrada en el Cap. 3 para los recubrimientos según proyectados, salvo que se indique lo contrario, los resultados se aplican a todas las capas de la misma composición. Como resultado general, se puede decir que los recubrimientos mantienen la integridad y las capas permanecen firmemente unidas destacando la aparición de una capa de oxidación (TGS) entre la capa de anclaje o el substrato y la capa inmediatamente superior. El área de análisis para la determinación de la composición química mediante EDX fue de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ o $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ según el espesor del recubrimiento.

Capa de anclaje de Silicio metálico

En la Fig. 4. 1 se muestra un corte transversal de la capa de anclaje después del ensayo de envejecimiento de 100 ciclos. Como ocurría con la capa original (Cap. 3, Fig. 3. 4), se observan dos zonas de diferente contraste y presencia de porosidad. De forma muy esporádica se observa la aparición de grietas en esta capa tras 100 ciclos, como la indicada por una flecha blanca en la Fig. 4. 1.

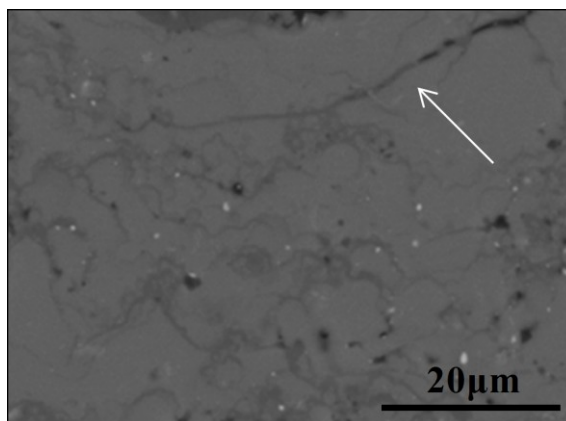


Fig. 4. 1 - Micrografía de la capa de anclaje (Si) tras 100 ciclos.

En la Tabla 4. 2 se muestra el promedio de la composición de esta capa obtenido mediante los análisis EDX de área. Se puede observar que en comparación con el análisis de área realizado en la capa original (Cap. 3, X) se produce una desviación del 1% que está dentro del error de la medida.

Tabla 4. 2 - Resultado del microanálisis de área por EDX en la capa de anclaje (Si).

Si (%peso)	O (%peso)
92±1	8±1

Al igual que ocurría en la capa según proyectada, las zonas con distinto contraste de gris muestran distintos contenidos en oxígeno, según los microanálisis puntuales. En la Fig. 4. 2 se muestra un área de la capa de anclaje a mayores aumentos destacando las zonas de diferente contraste y los puntos donde se realizó el análisis. Se vuelve a comprobar cómo las zonas claras presentan mayor porcentaje de Si que las zonas oscuras, más oxidadas. En comparación con los resultados obtenidos para las muestras según proyectadas (Cap. 3, Tabla 3. 1) se puede decir que los ensayos de envejecimiento no aumentan la oxidación de esta capa y que la oxidación de la capa ocurre predominantemente durante la proyección, Tabla 4. 3.

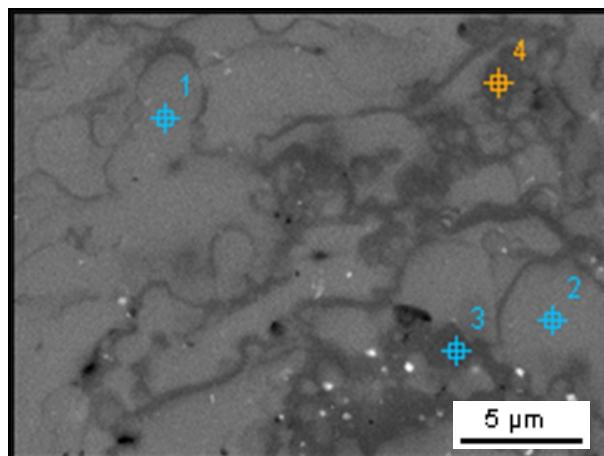


Fig. 4. 2 - Micrografía de la capa de anclaje (Si) y puntos de análisis.

Tabla 4. 3 - Valores de los microanálisis puntuales por EDX en zonas de distintos contrastes de gris.

	Si (%peso)	O (%peso)
Punto 1-2	95±3	5±3
Punto 3-4	72.5±0.5	27.5±0.5

Primera capa del sistema FGM tipo M100SD

La observación en la superficie externa de los recubrimientos M100SD envejecidos evidencia una ligera apertura de las grietas ya presentes en los recubrimientos según proyectados (Cap. 3, Fig. 3. 1).

En el Cap. 3, Fig. 3. 6 se observaba el aspecto de los *splats* sobrecalentados tal como se verifica en la Fig. 4. 3 de este capítulo. Lee [14] verificó que la mullita sufría pérdida de sílice por volatilización bajo condiciones simuladas de combustión (1230 °C, 6 atm y velocidad del gas de 2000 cm/s) dejando en la superficie una capa porosa de alúmina de ~8 μm de espesor, que fácilmente se delaminaba tras 50 h. Sin embargo no hemos verificado este efecto, posiblemente porque las condiciones de ensayo que este autor indica son más severas que las utilizadas en nuestro trabajo.

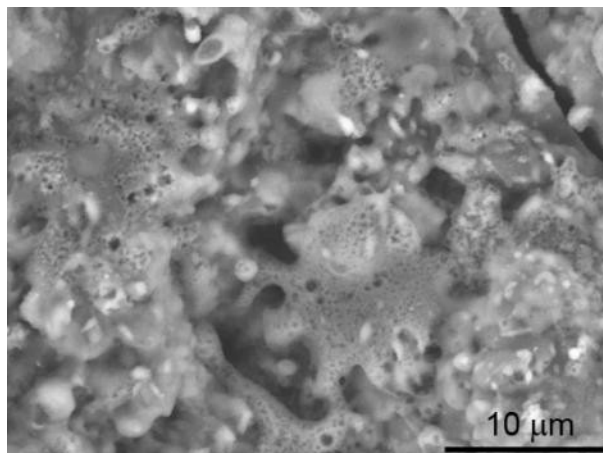


Fig. 4. 3 - Detalle superficial de capa M100 ensayada en condiciones isotérmicas durante 100 h.

En la Fig. 4. 4 se muestra un corte transversal de la capa M100 tras 500 h. En esta microestructura se aprecian poros, pero no en mayor cantidad de los que se apreciaban en la mullita según proyectada, además se vuelven a apreciar diferentes zonas de contraste.

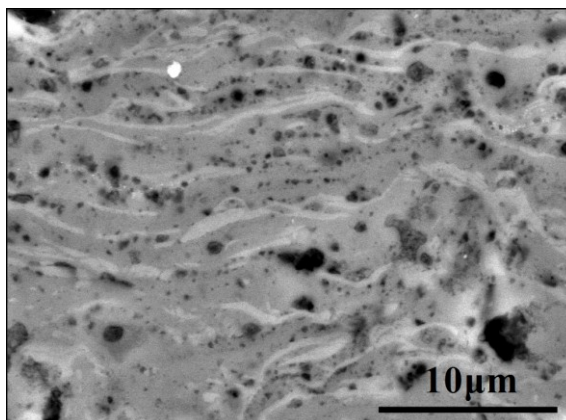


Fig. 4. 4 – Micrografía de la capa M100 envejecida en condiciones isotérmicas durante 500 h.

En la Tabla 4. 4 se presentan los valores medios de los análisis de área de la capa M100SD ensayadas en las distintas condiciones. No se aprecian cambios en la composición en comparación con los valores obtenidos en los recubrimientos según proyectados (Cap. 3, Tabla 3. 2), ni tampoco con el tiempo de ensayo. Podría pensarse que la capa M100 situada en las arquitecturas con más capas encima sufre menos modificaciones en su composición que una mono-capa, sin embargo las estructuras EBC

más gruesas presentan valores similares a los de la mono-capa M100 que está directamente en contacto con la atmosfera de vapor de agua. Esto muestra la estabilidad de la mullita en las condiciones de ensayo, a diferencia de lo reportado anteriormente [13].

Tabla 4. 4 - Microanálisis de área EDX en las capas M100SD tras envejecidas.

Peso %	Envejecida
Al ₂ O ₃	73±1
SiO ₂	27±1

Se realizaron análisis puntuales en las zonas con distinto contraste de gris de esta muestra y tampoco dieron cambios apreciables respecto a las zonas con similar contraste de las muestras según proyectadas. Lo que nos corrobora la estabilidad composicional de esta capa.

Primera capa del sistema FGM tipo M100FG

La inspección superficial de la mono-capa M100FG (envejecidas durante 100 h) no presenta cambios apreciables respecto a las muestras según proyectadas. Los análisis promedio de área tampoco muestran variaciones respecto a la mullita formulada. No hay signos de sinterización de los gránulos infundidos ni disminución del espesor del recubrimiento. En la Fig. 4. 5 se muestra un corte transversal de esta capa, apreciándose alguna grieta, infundidos, zonas densas y zonas porosas, probablemente causada por el arranque de los pequeños granos débilmente cohesionados en los infundidos.

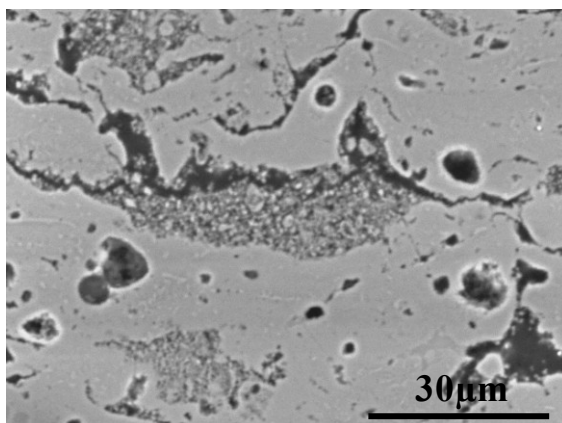


Fig. 4. 5 – Vista transversal de una mono-capa M100FG tras 100 h de envejecimiento.

Segunda capa del sistema FGM: M75

Al igual que ocurría en las capas superiores de mullita, los sistemas ensayados que tienen una capa superior de composición M75 presentan un sistema de grietas en la superficie más anchas que las observadas en estos mismos recubrimientos según proyectados (Cap. 3, Fig. 3. 2 y Fig. 3. 3). La inspección de la zona superficial a mayores aumentos revela los splats y la presencia de cristalizaciones (Fig. 4. 6.).

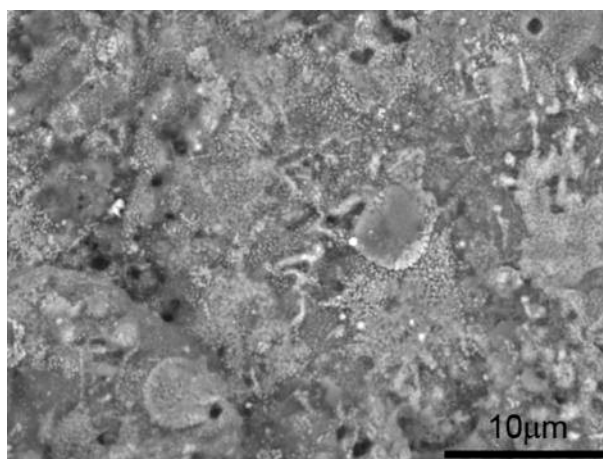


Fig. 4. 6 - Detalle de capa M75 ensayada 100 h en condiciones isotérmicas.

En la Fig. 4. 7 se muestran secciones transversales de las capas M75 ensayadas en condiciones isotérmicas durante 100 (a) y 500 h (b). Al comparar estas capas con la microestructura de esta capa según proyectada (Cap. 3, Fig. 3. 4) se observa un aumento

de cristalizaciones tanto en número como en dimensión, Fig. 4. 7a. En la Fig. 4. 7b, tras las 500 h se observan granos prismáticos, una de las formas típicas de los cristales de mullita [15] y zonas brillantes que corresponden a ZrO_2 [16], además esta microestructura se asemeja a una morfología típica de un eutéctico [17]. Este tipo de microestructuras también se observó en las muestras sometidas a ensayos cíclicos. En ningún caso se detectó la formación de microgrietas, generadas normalmente por los procesos de cristalización.

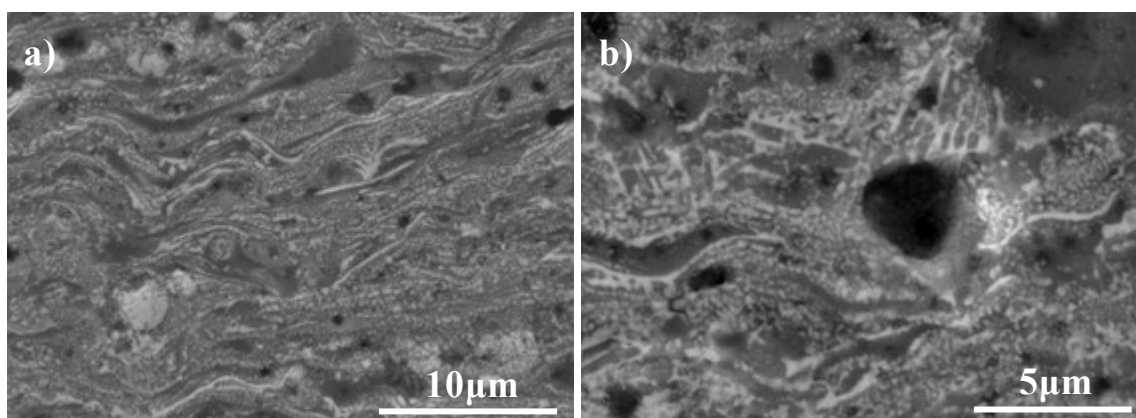


Fig. 4. 7 - Micrografías de la capa M75 ensayada en condiciones isotérmicas durante 100 h (a) y 500 h (b).

En la Tabla 4. 5 se presentan los análisis de área realizados en las capas M75 sometidas a todas las condiciones de ensayo. La baja dispersión indica que no se encontraron cambios composicionales significativos dependientes del tiempo o del tipo de ensayo. Tampoco se encontraron cambios apreciables respecto a los análisis realizados sobre las muestras según proyectadas (Cap. 3, Tabla 3. 3), lo que indica la estabilidad y estanqueidad relativa de estos recubrimientos en las condiciones seleccionadas de ensayo.

Tabla 4. 5 – Valores de los microanálisis de área EDX en las capas de M75.

Peso %	Envejecida
Al_2O_3	43±2
SiO_2	13±1
Y_2O_3	3±1
ZrO_2	42±1

De la misma forma se realizaron análisis EDX puntuales en las zonas más características de los recubrimientos ensayados. Un ejemplo de estas zonas está señalado en la Fig. 4. 8a, donde se destaca una matriz de cristalizaciones pequeñas de ≈ 200 nm (punto 2a), zonas gris oscura (punto 1a) y zonas blancas alargadas (punto 3a). En la Fig. 4. 8b se muestra a mayores aumentos estas cristalizaciones para las capas M75 ensayadas durante 100 ciclos. Se aprecian perfectamente los granos prismáticos (1b y 4b en la figura) junto con cristales redondeados (3b) y zonas alargadas y blancas (2b).

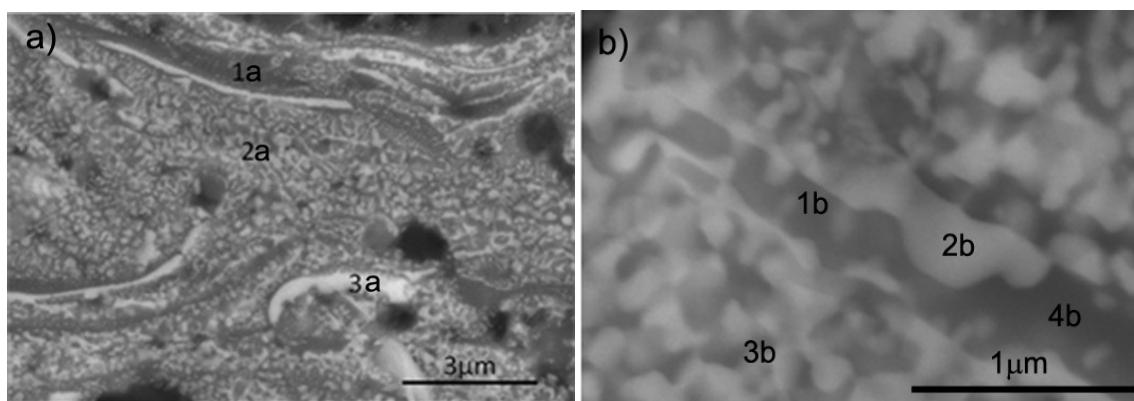


Fig. 4. 8 – Micrografías de la capa M75 ensayada 100 h a) y b) 100 ciclos. Se muestran también los puntos donde se han realizado análisis EDX.

En la Tabla 4. 6 se muestran los resultados del análisis puntual en las zonas señaladas en la Fig. 4. 8. Las zonas oscuras (puntos 1a, 1b y 4b) son ricas en Al_2O_3 , la matriz compuesta de granos grises y blancos de pequeño tamaño (2a) presenta una composición cercana a la formulada o, como en el caso del punto 3b enriquecidas en SiO_2 y las zonas claras alargadas son ricas en ZrO_2 (3a, 2b) Es posible que parte de esta variabilidad sea debida a la penetración del haz de electrones utilizado para EDX o por su mayor diámetro ($1 \mu\text{m}$) en comparación con los granos analizados.

Tabla 4. 6 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas.

	Al ₂ O ₃ (%peso)	SiO ₂ (%peso)	Y ₂ O ₃ (%peso)	ZrO ₂ (%peso)
Punto 1a	55	15	3	27
Punto 2a	40	10	3	47
Punto 3a	23	7	5	65
Punto 1b	46	8	3	43
Punto 2b	35	6	3	56
Punto 3b	35	13	3	49
Punto 4b	52	6	4	38

Los valores obtenidos de los análisis puntuales en la capa M75 tras los distintos ensayos se representaron (cuadrados rojos y naranjas de la Fig. 4. 9) en el diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ [18], sumándose el contenido de Y₂O₃ al de ZrO₂. La mayoría de los análisis se encuentran dentro del triangulo de compatibilidad (Al₂O₃ – Al₆Si₂O₁₃ – ZrO₂), en particular sobre la línea de compatibilidad (Al₆Si₂O₁₃ - ZrO₂). El cuadrado negro representa la composición original y el cuadrado verde la composición del análisis de ventana. En las microestructuras analizadas también se detectaron composiciones (cuadrados naranjas) fuera del triangulo antes mencionado, más ricas en SiO₂ y dentro de los triángulos de compatibilidad (Al₆Si₂O₁₃ – ZrO₂ – ZrSiO₄) y (Al₆Si₂O₁₃ – ZrSiO₄ – SiO₂), con lo cual que se podría esperar la presencia de circón (ZrSiO₄) y sílice.

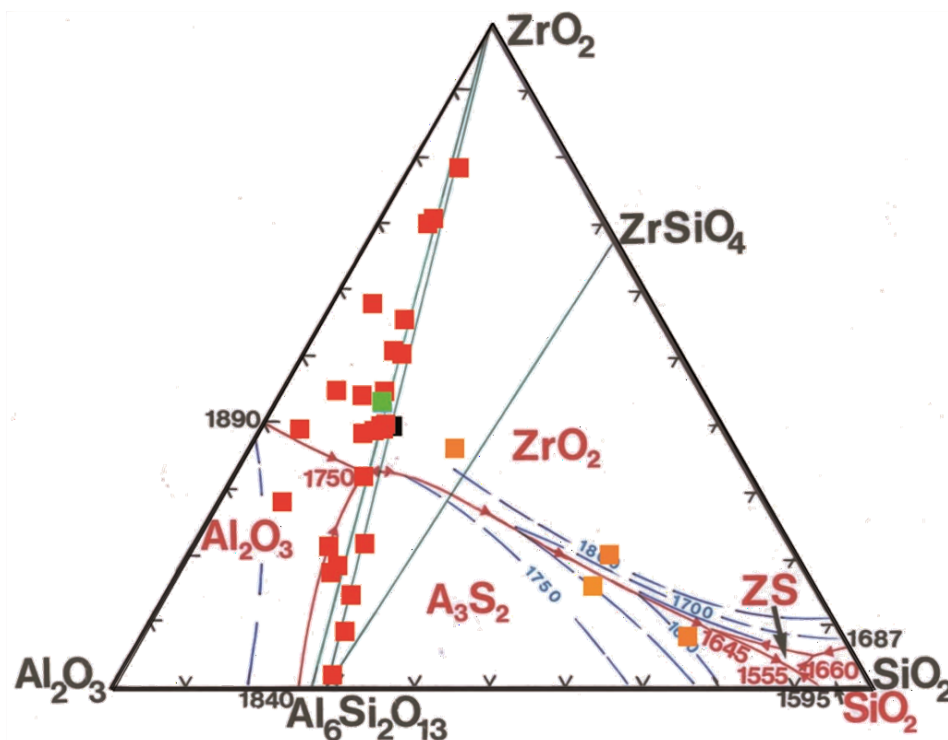


Fig. 4. 9 - Localización de los valores obtenidos por análisis puntual EDX en la capa M75 después de los distintos ensayos en el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [18]. El cuadrado negro corresponde a la composición original y el verde a la composición del análisis de ventana.

Tercera capa del sistema FGM: M50

La vista superficial de esta capa (arquitectura EBC3_FG) también muestra mayor apertura de las grietas respecto a la capa según proyectada (Cap. 3, Fig. 3. 5) y también se verifica porosidad superficial. Si la inspección se hace a más aumentos se revela una extensa cristalización superficial, como ocurría en la capa M75 (Fig. 4. 10 a). Los cristales formados tienen un tamaño de 100 - 200 nm y se distribuyen uniformemente (Fig. 4. 10 b).

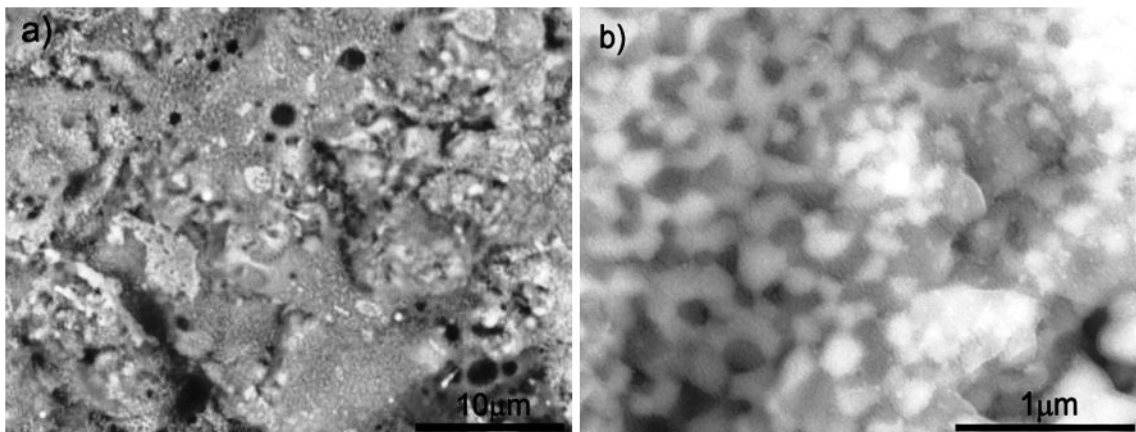


Fig. 4. 10 - Vista superficial de una capa M50 ensayada durante 500h a) vista general y b) detalle a mayores aumentos.

Las cristalizaciones detectadas en la superficie se repiten a lo ancho de toda la capa, como se muestra en el corte transversal de la Fig. 4. 11. Esta microestructura es común a todas las arquitecturas ensayadas en distintas condiciones. Estas capas presentan una microestructura más homogénea que la capa M75 asemejándose a la microestructura de un compuesto sinterizado con granos prismáticos de mullita y de granos esféricos de la matriz de ZrO_2 [16] (Fig. 4. 11b).

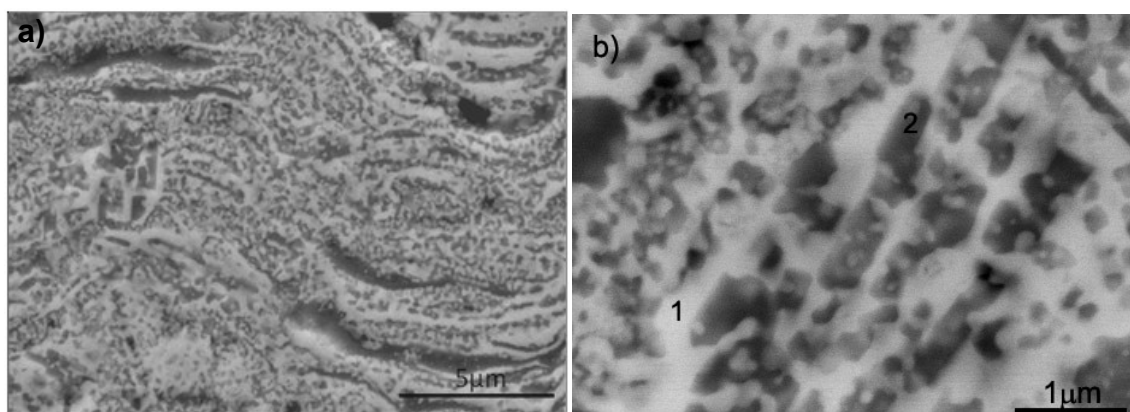


Fig. 4. 11 - Micrografía de la capa M50 ensayada a) y detalle a mayores aumentos b). Se muestran también los puntos donde se han realizado análisis EDX.

Los valores de los análisis de área de EDX de las capas M50 se muestran en la Tabla 4. 7. No se verifican cambios composicionales apreciables que dependan de la

arquitectura, tipo o tiempo de ensayo con respecto a los valores medidos en las muestras según proyectadas.

Tabla 4. 7 – Valores de microanálisis de área EDX en las capas de composición M50.

Peso %	Envejecidas
Al_2O_3	24 ± 2
SiO_2	6 ± 1
Y_2O_3	5 ± 0
ZrO_2	65 ± 2

A parte de los análisis de área, se realizaron análisis puntuales de EDX en las zonas de distinto contraste como las presentadas en la Fig. 4. 11b y Fig. 4. 12.

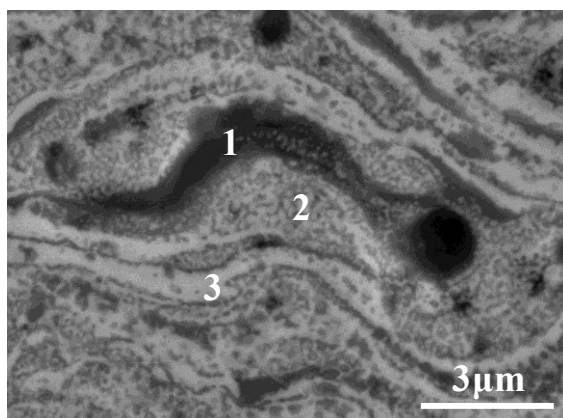


Fig. 4. 12 - Micrografía de la capa M50 envejecida 100 h en condiciones isoterma. Los números indican los puntos donde se han realizado análisis EDX.

Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 4. 8. En esta se ve que las zonas oscuras (Pto. 2, Fig. 4. 11b y Pto. 1, Fig. 4. 12) son ricas en Al_2O_3 , y que las zonas claras son ricas (Pto. 1, Fig. 4. 11b y Pto. 3, Fig. 4. 12) en ZrO_2 , como sería de esperar. Los análisis realizados en las zonas de matriz (Pto. 2, Fig. 4. 12) muestran una composición cercana a la formulada.

Tabla 4. 8 - Microanálisis puntual por EDX en las zonas más representativas de la capa M50 ensayada (Fig. 4. 11b y Fig. 4. 12).

Peso (%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
Punto 1 (Fig. 4. 11b)	17	4	5	74
Punto 2 (Fig. 4. 11b)	41	2	5	52
Punto 1 (Fig. 4. 12)	42	11	4	43
Punto 2 (Fig. 4. 12)	20	8	5	67
Punto 3 (Fig. 4. 12)	15	4	8	73

En la Fig. 4. 13 se recogen las composiciones de diversos puntos analizados en la capa M50 de las muestras ensayadas (cuadrados rojos y naranjas) sobre el diagrama de equilibrio (Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂) [18]. Como en el caso de la capa M75, la mayoría de los análisis se sitúan en el triángulo de compatibilidad (Al₂O₃ – Al₆Si₂O₁₃ – ZrO₂), en particular sobre la línea (Al₆Si₂O₁₃ - ZrO₂), aunque en este caso también se dan algunas composiciones próximas de la línea (Al₂O₃ – ZrO₂). De igual forma se detectaron zonas ricas en SiO₂ que se sitúan en los mismos triángulos de compatibilidad anteriormente referidos, con lo cual que se podría esperar la presencia de circón y sílice.

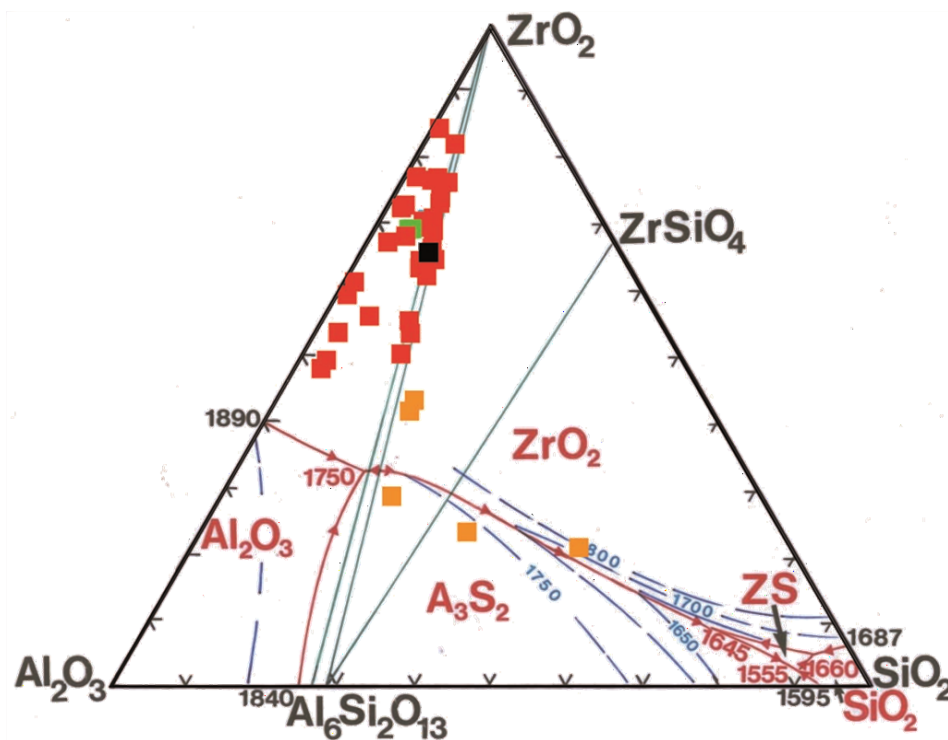


Fig. 4. 13 - Localización de los valores obtenidos por análisis puntual en la capa M50 después de los distintos ensayos en el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ [18]. El cuadrado negro corresponde a la composición original y el verde a la composición del análisis de ventana.

Capa superior de los recubrimientos: n-YSZ

En la siguiente figura (Fig. 4. 14) se muestra la vista superficial de una capa n-YSZ ensayada. Concretamente esta capa pertenece a una estructura EBCB4_n envejecida 100 ciclos. En la capa EBCB4_n según proyectada ya se observaban grietas en la superficie de esta capa, aunque en el caso de la muestra envejecida, estas son más anchas. También se observa la estructura bimodal del material parcialmente fundido junto con zonas totalmente fundidas. En la Fig. 4. 14b se observa que las zonas infundidas presentan una cohesión mayor entre granos que en los recubrimientos según proyectados y las zonas fundidas muestran una cristalización extensa que no se detectaba antes del envejecimiento (Cap. 3, Fig. 3. 18b). Lima y col. [19] han reportado diferencias en el aspecto superficial de los recubrimientos de YSZ proyectados con polvos de ZrO_2 nanoestructurados y con polvos convencionales, respectivamente. En particular, con el

polvo convencional observaron superficies más lisas y sin poros, a diferencia de aquellas que contenían polvo nanoestructurado.

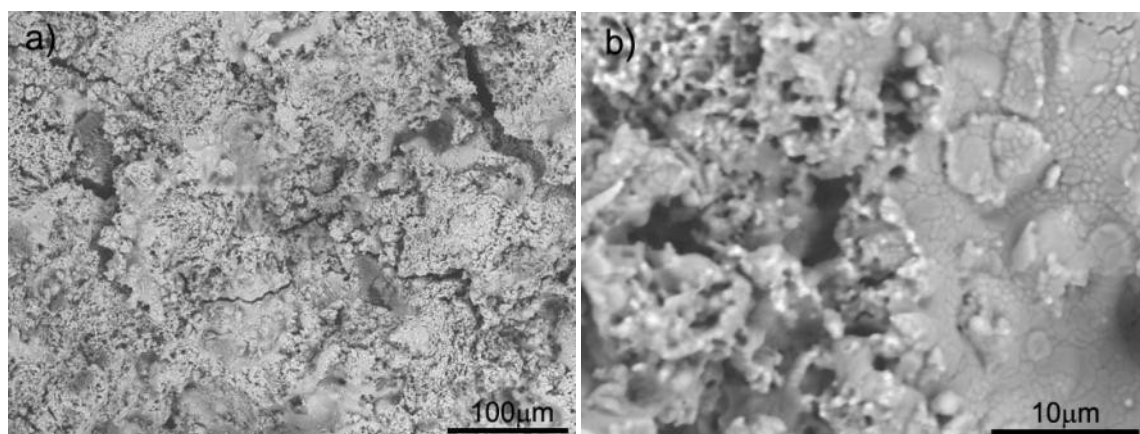


Fig. 4. 14 - Vista superficial de una capa n-YSZ ensayada durante 100 ciclos a) vista general y b) detalle a mayores aumentos.

En la micrografía de la Fig. 4. 15 se muestra un corte transversal de la capa ensayada. Se aprecia la formación de grietas rodeando las zonas infundidas y que parecen ser generadas por la sinterización diferencial de las zonas porosas. Este efecto, detectado en el caso de las barreras térmicas nanoestructuradas, lejos de ser un problema es beneficioso al actuar como un impedimento más para la transmisión de calor hacia el sustrato. De hecho, se ha verificado que este tipo de microestructuras disminuye la conductividad térmica en las TBCs de las que forman parte [20-21].

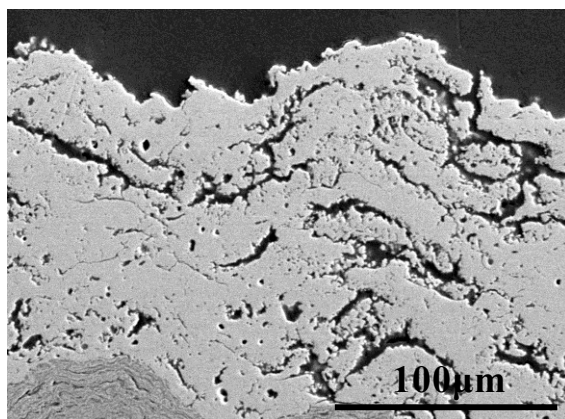


Fig. 4. 15 - Micrografía de un corte transversal de la capa superior n-YSZ ensayada 100 ciclos.

Los recubrimientos nano-estructurados contrarrestan los efectos de sinterización debido a la presencia de esta microestructura bimodal, exhibiendo zonas con diferentes velocidades de sinterización: (i) zonas densas de la matriz (velocidad baja) y (ii) zonas porosas (velocidad alta). La velocidad de sinterización es superior en las zonas porosas que en las zonas densas, porque las zonas porosas contraen a un ritmo mucho más rápido que las zonas más densas de la matriz (es decir, se da una sinterización diferencial), creando así una red significativa de grietas circulares frontera entre las zonas porosas y las densas en la microestructura del recubrimiento [19, 21].

En la Fig. 4. 16 se observa con más detalle una de las zonas micro-porosas típicas después de ensayada, con una grieta circular que la rodea (Fig. 4. 16a). En el detalle de la Fig. 4. 16b se aprecian los granos que la integran.

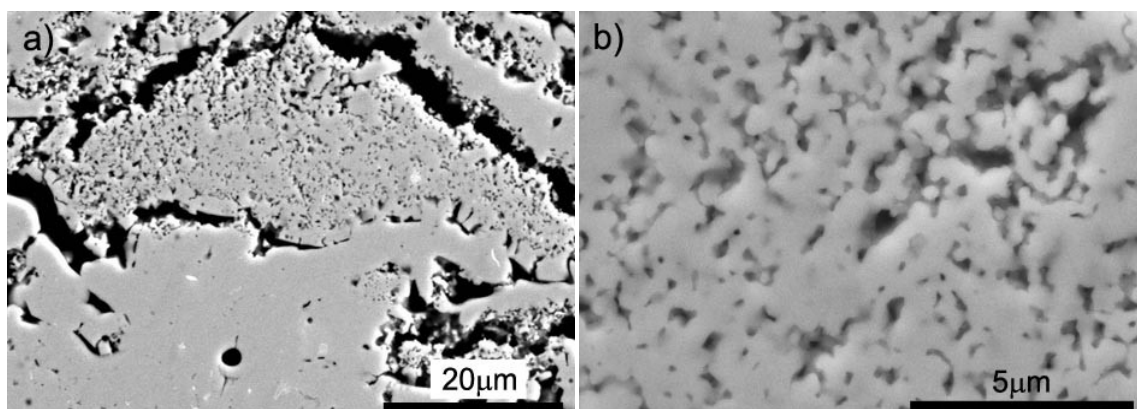


Fig. 4. 16 – Vista de un corte transversal de un infundido en una capa n-YSZ ensayada 100 ciclos (a) y detalle de la microestructura del mismo (b).

También se detecta la presencia de microgrietas en las zonas densas de esta capa, como se muestra en la Fig. 4. 17, aunque no es una red interconectada que pueda comprometer la integridad física de la misma. Este efecto es más apreciable en las muestras cicladas que en las envejecidas en condiciones isotérmicas, lo que podría estar relacionado con un “curado” de las microgrietas debido a la sinterización de la fase densa en esas condiciones [22].

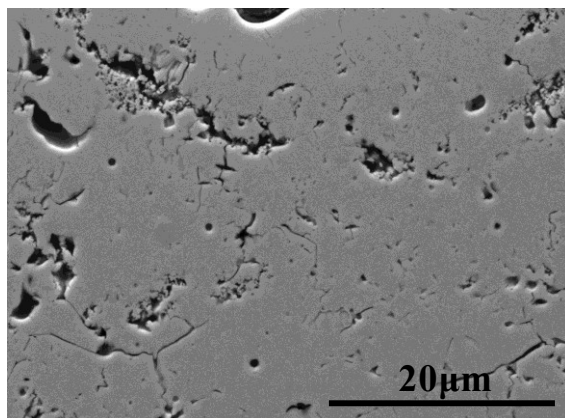


Fig. 4. 17 - Micrografía de la zona densa en la capa n-YSZ envejecida 100 ciclos.

Los análisis EDX de área en esta capa (Tabla 4. 9) revelan la misma relación de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_3\text{O}_2$ que según proyectada e igual a la que reporta el suministrador de este polvo. Esto confirma la estabilidad composicional de este material establecida anteriormente en estudios realizados sobre su aplicación como barrera térmica [20].

Tabla 4. 9 - Valores del microanálisis de área por EDX de la capa superior n-YSZ.

Peso (%)	ZrO_2	Y_3O_2
Ventana	93 ± 1	7 ± 1

4.2.2. Determinación de fases cristalinas.

Las barreras ambientales sometidas a ensayos de envejecimiento pueden experimentar cambios en las fases cristalinas presentes en los recubrimientos.

En el siguiente apartado se compararán las fases cristalinas presentes en las diferentes EBC ensayadas con las mismas según proyectadas. Para ello se realizaron análisis por difracción de rayos-X en configuración theta / 2 theta en la superficie de los recubrimientos.

Primera capa del sistema FGM: M100SD

En la Fig. 4. 18 se muestra el difractograma de la capa M100 ensayada isotérmicamente a 1300 °C, durante 100 h. Cuando se compara con el difractograma de esta capa según proyectada (Cap. 3, Fig. 3. 21d) lo primero que se observa es un aumento de intensidad y un estrechamiento de los picos de la mullita ortorrómbica ya presente en los recubrimientos originales, lo que indica un aumento del tamaño de cristal de la mullita. Además se produce un aumento de intensidad de la fase α -Al₂O₃, se detectan picos de cristobalita y no se detecta la fase γ -Al₂O₃. Este cambio en las fases observadas es debido a la transformación de la fase γ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃. La transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ se produce a la temperatura de 1200 °C [23]. El recubrimiento de mullita inicial (Cap. 3, Fig. 3. 21d) no mostraba sílice libre, porque aparte de su contenido de trazas, probablemente es amorfa como también han observado otros estudios [24]. Pero si se detectó en los análisis EDX puntuales como zonas oscuras ricas en SiO₂ (Cap. 3, Fig. 3. 7b y Tabla 3. 4). Tras los ensayos de envejecimiento se identifican picos de cristobalita (Fig. 4. 18), polimorfo de SiO₂ que cristaliza a partir de sílice amorfa a temperaturas superiores a 1060 °C.

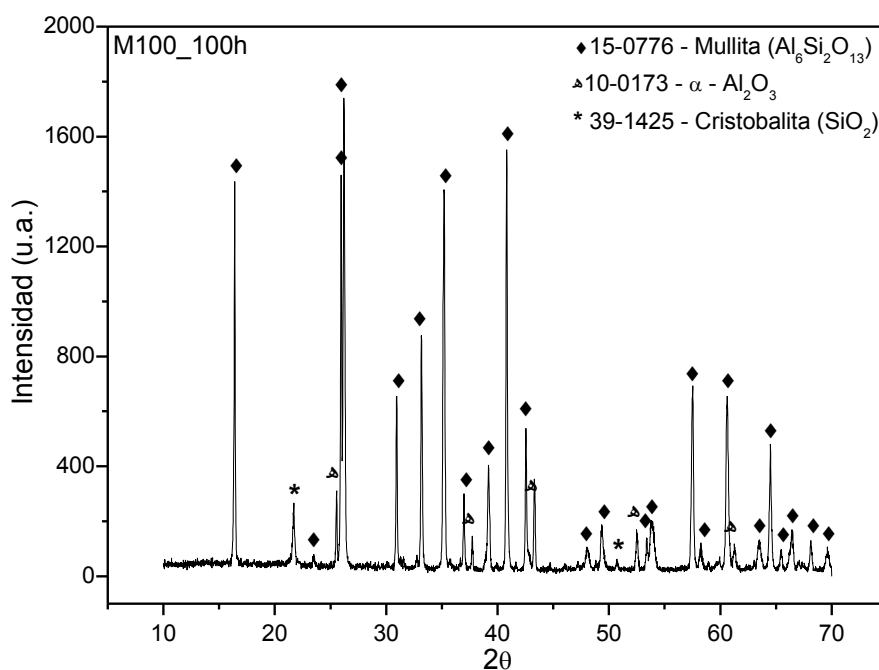


Fig. 4. 18 - Difractograma de Rayos-X de la capa M100 del recubrimiento EBC1 tras 100h de envejecimiento.

Lee [25] también observa en recubrimientos mullita proyectados por plasma y sometidos a tratamientos térmicos que la fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma en la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cambios volumétricos de contracción. Y que la precipitación de la fase de alúmina está acompañada por la precipitación de las fases rica en sílice para mantener el equilibrio químico [26]. Por el contrario, hay autores que plantean la recombinación de la alúmina y sílice libres tras tratamientos térmicos. Por ejemplo, Di Girolamo [24] observó por DRX que tras proyectar mullita obtuvo las fases de mullita y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y que con un tratamiento térmico a 1330 °C durante 10 h se transformaban en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con picos de menor intensidad y mullita.

Segunda capa del sistema FGM: M75

En la Fig. 4. 19 se muestran los difractogramas de la capa M75 envejecida durante 500 h (a) y 100 h (b). En la capa envejecida durante 100 h (Fig. 4. 19b) se observan picos definidos y estrechos de las distintas fases, confirmando la cristalización extensiva como se observó en el análisis microestructural (apartado 4.2.1. capa M75). Los picos de $t'\text{-ZrO}_2$ se estrechan e intensifican lo que indica un aumento del tamaño de grano con respecto al recubrimiento según proyectado. También en las zonas 35, 50 y 60° (2 θ) se observa que junto a los picos de $t'\text{-ZrO}_2$ se detecta un pico atribuible a la $c\text{-ZrO}_2$. En los detalles insertados de la zona 25 – 28° 2(θ), se puede apreciar que la mullita presenta el doblete característico de la fase ortorrómbica y se detectan también picos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de forma similar a lo observado en el difractograma anterior de la capa M100 (mullita). Tras el ensayo isotérmico durante 500h, los picos de mullita y $c\text{-ZrO}_2$ se intensifican aún más y se detectan picos de circón (ZrSiO_4) (Fig. 4. 19a y detalle).

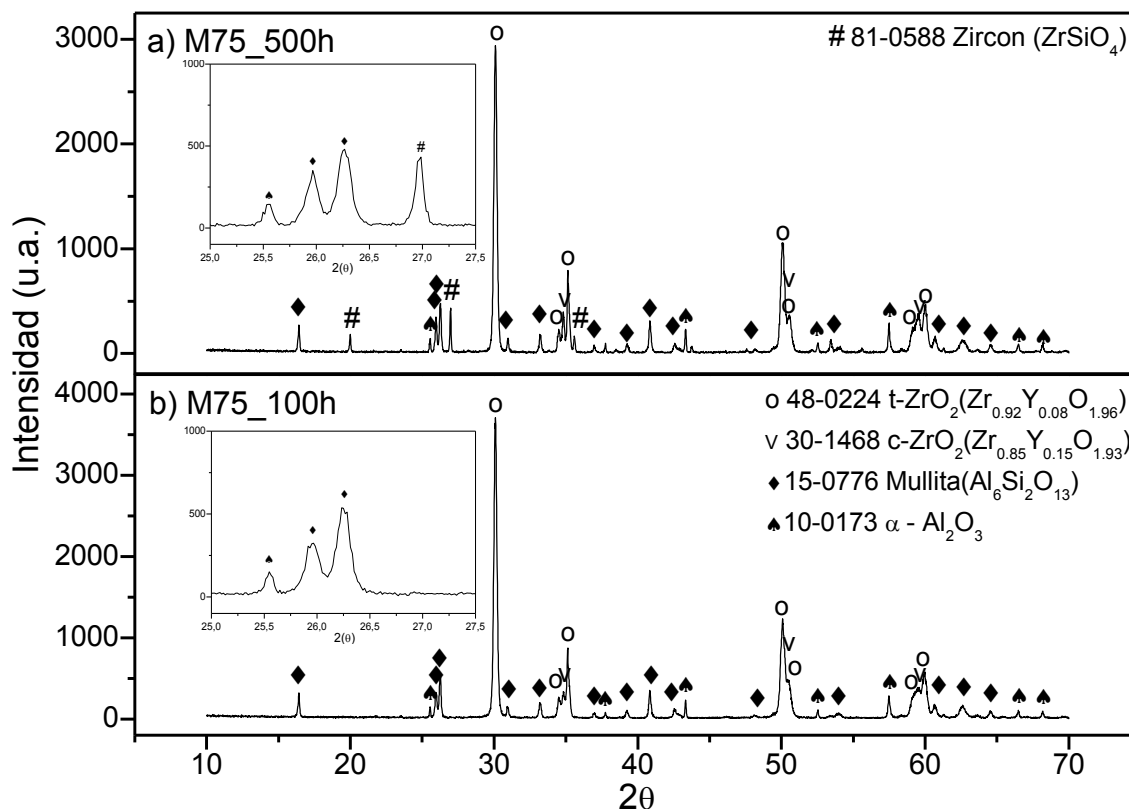


Fig. 4. 19 - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M75 del recubrimiento EBC2 tras 500 h, b) 100 h en ensayos isotérmicos y los respectivos detalles de la zona $25 - 28^\circ 2(\theta)$.

La cantidad de Y_2O_3 requerida para la estabilización la fase tetragonal está entre 3 y 5 moles% de Y_2O_3 [27-28]. El polvo utilizado contiene 4 moles% (7,1% en peso), para asegurar la formación de la fase metaestable tetragonal denominada t' . La fase t' posee mayor estabilidad frente al ciclado térmico que la t , transformándose después de largos tiempos a alta temperatura (> 300 h a 1400°C) en la fases $c + t$ [29-30]. Más adelante en este capítulo, en el punto 4.2.2.2 se estudiará la desestabilización de la fase t' con la temperatura y el tiempo.

Tercera capa del sistema FGM: M50

Algo similar a lo mostrado para la capa M75 ocurre con los difractogramas de la capa M50 ensayada isotérmicamente durante 100 y 500 h (Fig. 4. 20). Se observa para ambos tiempos de envejecimiento que los picos de las distintas fases están bastante definidos confirmando, otra vez, la masiva cristalización encontrada en la inspección

microestructural. Como en la capa M75, los picos asociados a la $t\text{-ZrO}_2$ son más intensos y estrechos, indicando de nuevo el aumento de tamaño de grano de esta fase. La fase $c\text{-ZrO}_2$ se vuelve a detectar y la mullita es ortorrómbica. Se detecta también $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a diferencia de lo que ocurría con la capa M75, la fase ZrSiO_4 aparece bien definida tras 100 h de ensayo. Tras 500 h de ensayo se verifica que los picos de todas las fases están más definidos.

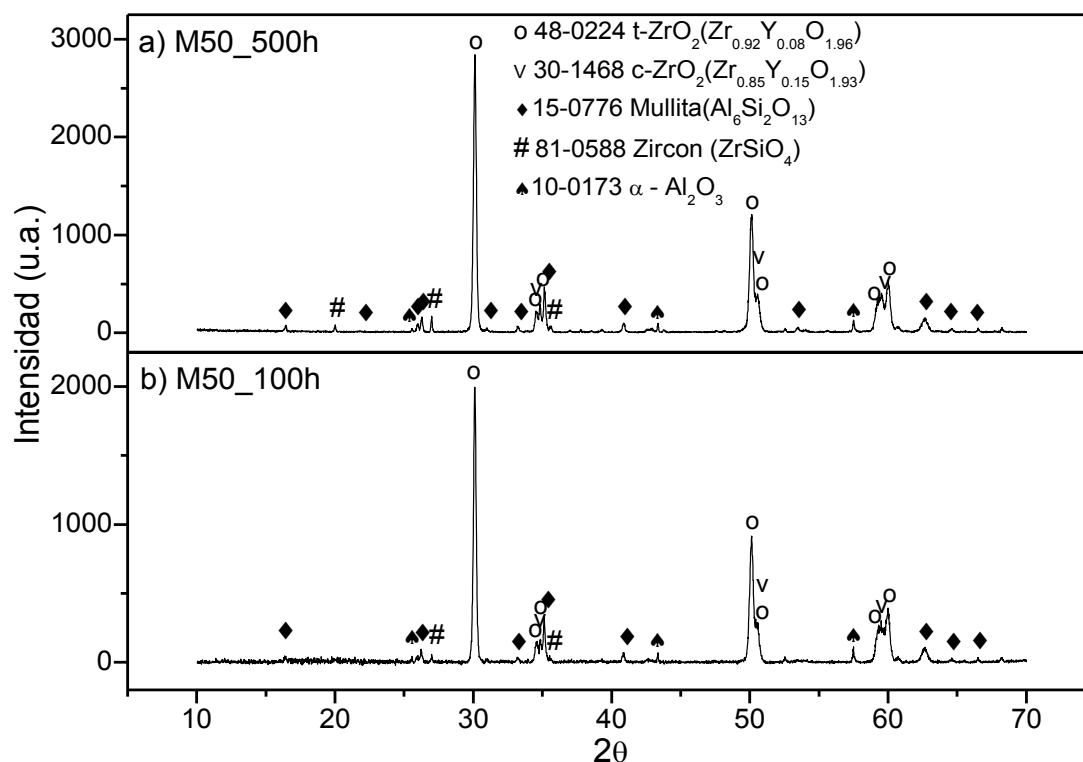


Fig. 4. 2 θ - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M50 del recubrimiento EBC3_FG tras 100h y b) 500h en ensayos isotérmicos.

4.2.2.1. Estudio de la formación de la fase circón (ZrSiO_4)

Aunque la reacción en estado sólido para la formación de circón (ZrSiO_4) ocurre normalmente en el rango 1400-1600 °C, se reporta también a temperaturas tan bajas como 1200-1250 °C, si se produce a partir de sílice amorfa y $t\text{-ZrO}_2$ [31-32] y, también, al tratar a esas temperaturas durante 500 h mezclas de SiC/ZrO_2 /mullita [33]. En el caso de materiales procesados por proyección térmica se ha detectado, en mezclas de

ZrSiO₄/Al₂O₃ esferizadas por plasma, la formación de circón tras 10 h en tratamiento isotérmico a 1300 °C [34] aunque en ese caso se asoció a la recombinación del circón presente en la composición original. De igual forma, otros autores [35] han mostrado (estudiando la recombinación de ZrO₂ y SiO₂ ayudada por laser en recubrimientos de ZrSiO₄ proyectados por plasma) que la presencia de partículas vítreas ricas en sílice puede disminuir la temperatura de formación del ZrSiO₄ hasta 900 °C. En ese caso las partículas vítreas contenían Na, B y Mg lo que promovía la formación de fase líquida a menores temperaturas, favoreciendo la recombinación de la ZrO₂ con la sílice de las partículas. En los presentes recubrimientos se ha demostrado con los análisis de EDX la presencia de fases ricas en SiO₂ lo que favorecería la formación de ZrSiO₄. Según lo mostrado en las Fig. 4. 19a y Fig. 4. 20, después de 500 h ambos recubrimientos (EBC2_FG/M75 y EBC3_FG/M50) presentan fase de ZrSiO₄ con una intensidad próxima o superior a la de la mullita. Sin embargo, tras 100 h de ensayo, solo la capa M50 presenta ese pico. La formación de ZrSiO₄ en las condiciones anteriores depende la cantidad de t-ZrO₂, el tiempo y la temperatura de tratamiento [32, 35]. Por lo que puede explicarse que para el mismo tiempo de ensayo la capa M50 muestre mayor presencia de ZrSiO₄.

Para tener una referencia sobre el efecto que tiene sobre la formación de circón la atmósfera rica en vapor de H₂O empleada en los ensayos, se trataron en atmósfera exclusivamente de aire dos EBC con capa superior de M50 y M75, respectivamente, a la temperatura de 1300 °C durante 90 h. En la Fig. 4. 21, se muestran los difractogramas DRX obtenidos en la superficie de ambos recubrimientos. Se puede ver que ambas capas presentan picos de mullita, t-ZrO₂ α -Al₂O₃ y ZrSiO₄, como en el caso de las ensayadas en atmósfera de vapor de H₂O. La diferencia fundamental con los anteriores ensayos es que también se detectan picos de ZrSiO₄ en la capa M75 con tan solo 90 h de ensayo.

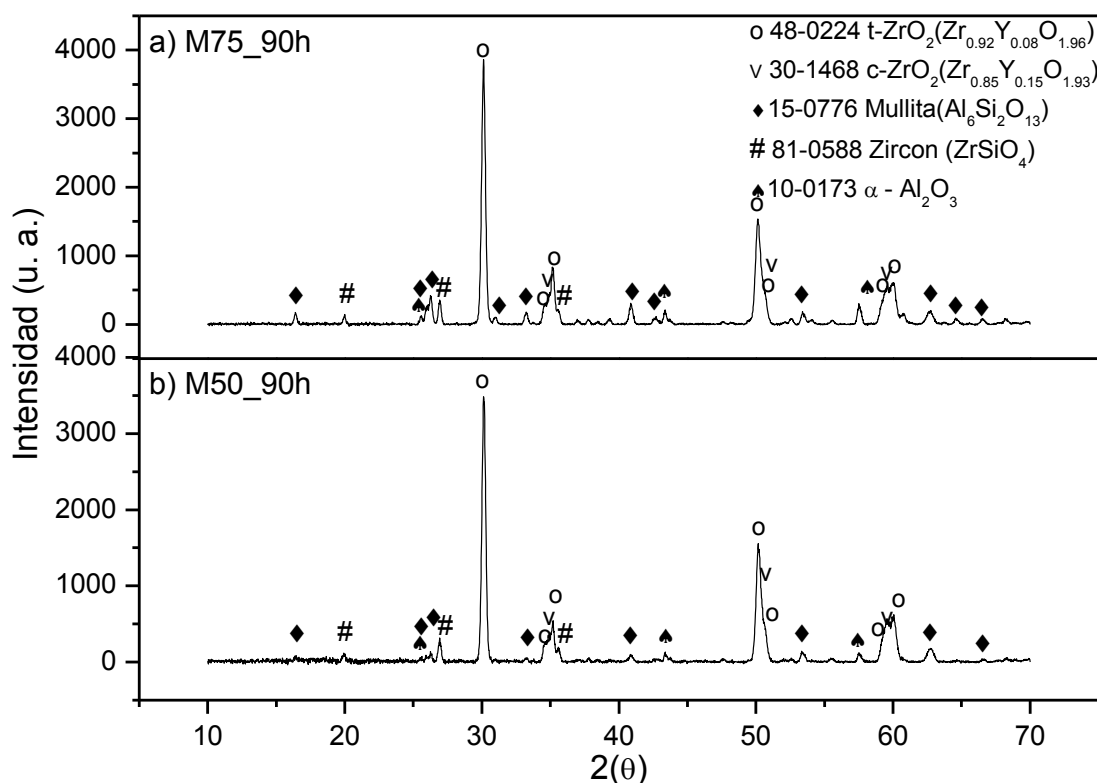


Fig. 4. 21 - Difractogramas de Rayos-X de: a) capa M75 del recubrimiento EBC2_FG y b) capa M50 del recubrimiento tras 90 h de ensayo a 1300 °C en atmósfera de aire.

Veytizou y col [32] propusieron la formación de ZrSiO_4 a partir de sílice amorfa y t-ZrO_2 por un mecanismo de reacción en estado sólido. Para explicar esta reacción se utilizaron dos hipótesis; la primera que los cationes Si^{+4} son las especies que difunden más rápido [36] y la segunda que el ZrSiO_4 puede presentar exceso de silicio y vacantes de oxígeno. En la Fig. 4. 22 se puede ver un esquema de la reacción de formación. Esta reacción se desarrolla, según los autores, en los siguientes pasos:

- El silicio (Si) de la sílice (SiO_2) (B) se disuelve en la red cristalina de t-ZrO_2 (A). Cuando se alcanza el límite de solubilidad, el circon (C) precipita en la intercara b, formándose Si^{+4} intersticial que difunde desde la intercara b hasta la intercara c donde la nueva fase C aparece a la vez que va desapareciendo la fase A. Las vacantes de oxígeno (V_O) se difunden hacia b, donde se hace posible un intercambio del oxígeno de la red de la SiO_2 a la red del circon. De esta forma la reacción se equilibra con la aniquilación de las vacantes de O y Si, que se traduce en una desaparición o consumo de la SiO_2 a la vez que se va formando ZrSiO_4 .

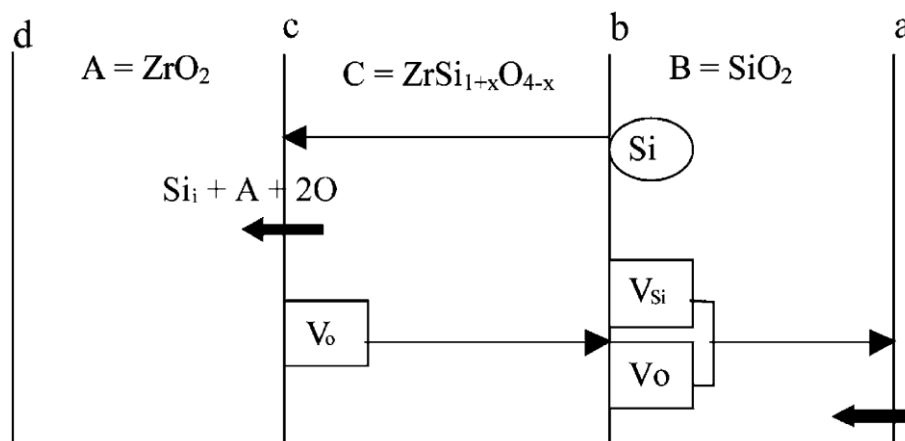


Fig. 4. 22 - Mecanismo de reacción para la formación de circón suponiendo una simetría plana de las especies reactantes [32].

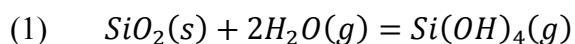
Veytizou y col [32] también estudiaron la cinética de esta reacción suponiendo que el crecimiento del producto estaba limitado por la difusión, sin considerar fases gaseosas o líquidos que acelerarían el proceso o podrían reducir la temperatura a la cual se puede dar la reacción completa (estimaron que sería 1400 °C).

En nuestro caso, la superficie de las muestras está expuesta tanto a la atmósfera de vapor de agua como al aire.

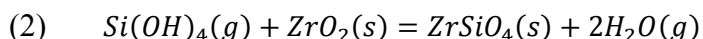
Trappen y Eppler [37] estudiaron la reacción de ZrO_2 con SiO_2 para obtener pigmentos de circón en presencia de especies volátiles de Si y O_2 demostrando que la reacción era posible a temperaturas tan bajas como 1000 °C, ya que los átomos de Si transportados en fase gaseosa, tienen mayor facilidad para atravesar la capa de $ZrSiO_4$ que se va formando, acelerándose la reacción.

Las especies volátiles de Si que se forman, dependen de la atmósfera a que está expuesto el material. En el caso del aire, las presiones parciales de las especies de Si son muy bajas debido al alto contenido en O_2 , con todo la presencia de este oxígeno favorece la formación de $ZrSiO_4$, pues tiene mayor facilidad para penetrar en la red del ZrO_2 y reaccionar con el Si.

En las atmósferas de H_2O es bien conocida la reacción de la SiO_2 con el vapor de agua para formar especies volátiles de Si como la que se muestra en la Ec. 1



Este hidróxido de silicio podría transportar el Si y el O₂ para producir ZrSiO₄ según la reacción mostrada en la Ec. 2



Estas reacciones dan balance de masa nulo, lo que explicaría la falta de una zona porosa en los recubrimientos envejecidos.

Hay que resaltar que la atmósfera de H₂O también puede afectar al ZrSiO₄. Ueno y col. [38] estudiaron el comportamiento del circón en atmósfera de vapor de agua a una temperatura de 1300 °C. Realizaron dos tipos de ensayos uno en condiciones estáticas ($v = 0.05$ cm/s) y otro bajo una corriente de alta velocidad ($v = 5000$ cm/s). En condiciones estáticas solo observaban una pequeña pérdida de masa en la superficie del material visible por la formación de poros. Sin embargo, en las condiciones de alta velocidad, detectaron recesión de material en la superficie expuesta y la formación de m-ZrO₂. Estas condiciones equivaldrían a un desplazamiento hacia la izquierda de la Ec. 2, la formación de m-ZrO₂ y la desaparición de la SiO₂ arrastrada en forma de Si(OH)₄ por la corriente de gas.

En el caso presente de envejecimiento de las EBC, la velocidad del flujo de la atmósfera enriquecida en vapor de H₂O tiene un valor intermedio entre ambas condiciones. Lo que hace que la reacción de la Ec. 2 se esté produciendo en un estado de equilibrio dinámico de formación/desestabilización del ZrSiO₄.

La ausencia de ZrSiO₄ en la capa M75 ensayada durante 100 h en estas condiciones podría explicarse por una descomposición continua del ZrSiO₄ que se forma por difusión de la SiO₂ en la t-ZrO₂ pero no se detecta la formación de m-ZrO₂, por otro lado la velocidad de la atmósfera enriquecida en vapor de agua no es suficiente como para arrastrar toda la SiO₂ que se desestabiliza, como se demostró con la presencia de cristobalita en la capa M100 (Fig. 4. 18). Pero en la capa M75 y en la M50, no se detecta cristobalita. Esto hace pensar que el Si(OH)₄ generado en una zona de la superficie, se recombina en otra zona cercana de ZrO₂ disponible para formar ZrSiO₄ y posteriormente se descompone dando un balance nulo. Con el paso del tiempo (500 h) la cinética de la Ec. 2 se desplaza hacia la derecha haciendo con que el balance de formación de ZrSiO₄ sea positivo. En el caso de la capa M50 se encuentra ZrSiO₄ desde las 100 horas de ensayo por la mayor concentración de ZrO₂.

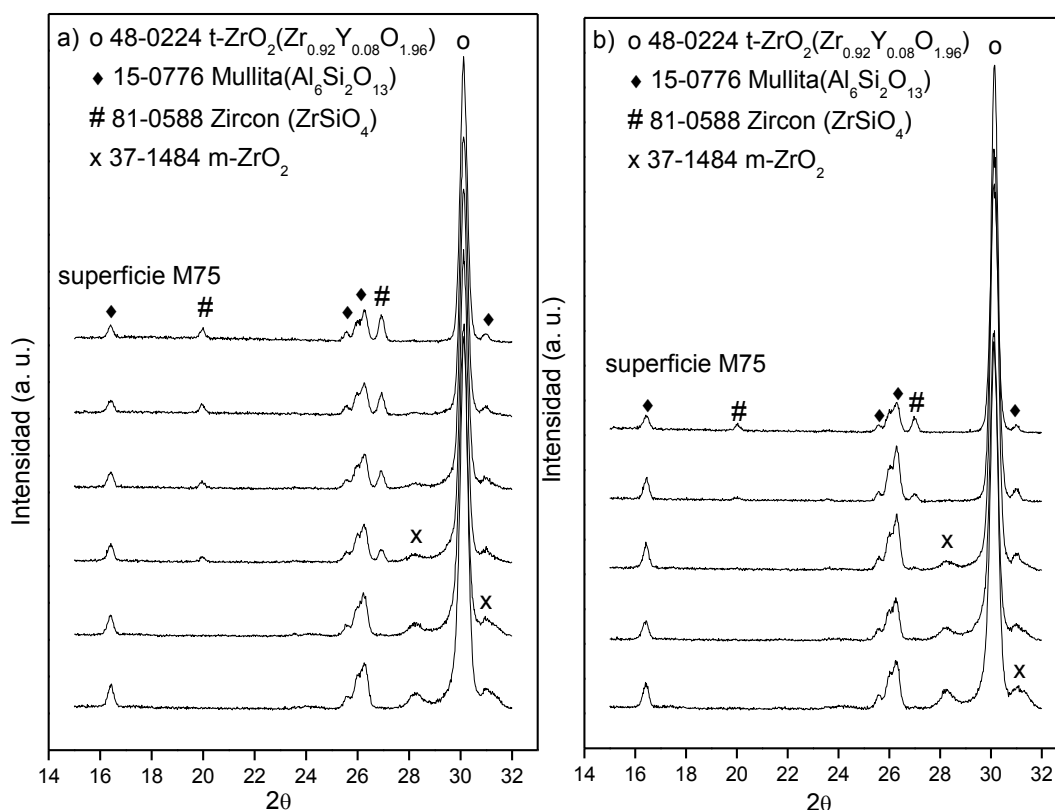
Para saber si la formación del ZrSiO_4 se extiende por todo el espesor de las capas de material compuesto, se realizaron análisis de difracción de rayos-X en condiciones de incidencia a bajo ángulo sobre superficies obtenidas mediante el desbaste sucesivo de la previamente analizada. Las condiciones de análisis fueron; ángulo de incidencia fijo 5° , incremento angular de 0.02° , tiempo de incidencia de 2s (Anexo I).

En la Fig. 4. 23 se muestran los difractogramas realizados en la zona $15^\circ - 32^\circ$ (2 θ) de arquitecturas con capas superiores de M75 y M50 (EBC2_FG y EBC3_FG) ensayadas en atmosferas estáticas de aire durante 90 h (Fig. 4. 23a y c) y ensayadas en atmósferas de vapor de H_2O durante 500 h (Fig. 4. 23b y d). En el caso de la capa M75 envejecida en vapor de H_2O (Fig. 4. 23a), el pico de ZrSiO_4 desaparece al nivelar la superficie y a 25 μm de la superficie para la envejecida en atmósfera estática de aire (Fig. 4. 23b). A partir de esa profundidad se detecta m- ZrO_2 , producto de la desestabilización de la t- ZrO_2 . En el caso de la capa M50 (Fig. 4. 23c y d) el ZrSiO_4 va disminuyendo su intensidad hasta desaparecer a las $\sim 30 \mu\text{m}$ de profundidad en la muestra ensayada en atmósfera de aire y a las $\sim 70 \mu\text{m}$ en la muestra ensayada en vapor de H_2O . Estas profundidades se corresponden con el desbaste de toda la capa M50 y parte de la M75 en el caso de la ensayada en vapor de H_2O .

El que la formación de ZrSiO_4 se extienda a una mayor profundidad en el recubrimiento con la capa M50 que en el que tiene la capa superficial de M75 está relacionado con la mayor concentración de ZrO_2 en el primero. Esta mayor concentración hace posible que, por un lado la SiO_2 libre tenga más zonas en las que reaccionar y por otro aumente la difusión del O_2 hacia el interior de la muestra. Este ultimo efecto fue estudiado por Tsai y col [33] en la oxidación de materiales compuestos de SiC/ZrO_2 /mullita sometidos a altas temperaturas (1200°C) durante 500 h en atmósfera de aire. Observaron que muestras con distintos contenidos de los componentes antes mencionados ganaban peso debido a la difusión del O_2 produciendo oxidación en el SiC formándose SiO_2 amorfo y CO_2 . Esta variación se producía en las muestras con un contenido en ZrO_2 (dopada con 3 mol% de Y_2O_3) superior al 20% en volumen y utilizaban este valor como límite de percolación [33] para la difusión de O_2 a través de la matriz de mullita/ ZrO_2 . Cuanto mayor el contenido de ZrO_2 mayor la ganancia de peso y la extensión de la oxidación.

Algo similar ocurre en los recubrimientos estudiados aquí. En el caso de la capa M75 su contenido en ZrO_2 (25 vol.%) es ligeramente superior al límite de percolación estimado para la matriz de mullita/ ZrO_2 por esto la difusión de especies gaseosas y la consecuente formación de ZrSiO_4 se encuentra a menor profundidad en esta capa que en la M50 donde su contenido en ZrO_2 es 50 vol.%.

En la capa M50 envejecida en vapor agua se observa también la presencia cristobalita, tras del primer desbaste (Fig. 4. 23d). La presencia de la fase cristobalita, se debe probablemente a la descomposición del ZrSiO_4 promovido por la acción del vapor de agua.



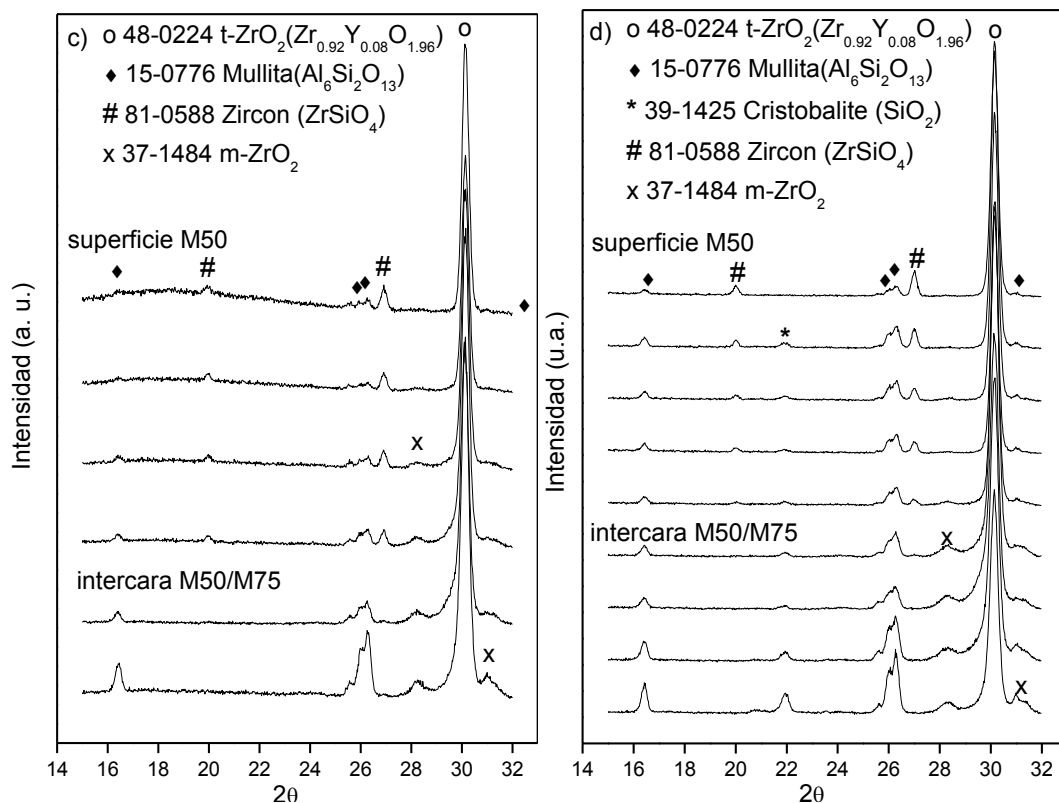


Fig. 4. 23 - Difractogramas de Rayos-X realizados condiciones de bajo ángulo de las arquitecturas EBC2_FG y EBC3_FG ensayadas en atmosferas estáticas de aire durante 90 h (Fig. 4. 23a y c) y ensayadas en atmósferas de vapor de H₂O durante 500h (Fig. 4. 23b y d) respectivamente.

También se realizó el mismo tipo de análisis en una arquitectura cuya capa en contacto con la atmosfera de vapor de H₂O es la n-YSZ (EBC5B_n). En la Fig. 4. 24 se muestra la serie de difractogramas adquiridos en condiciones de bajo ángulo indicando en cuáles de ellos se pasaba de una capa a otra. En ningún caso se observa la formación de ZrSiO₄. Lo cual indica que la presencia de especies de volátiles de SiO₂ son necesarias para producir su formación.

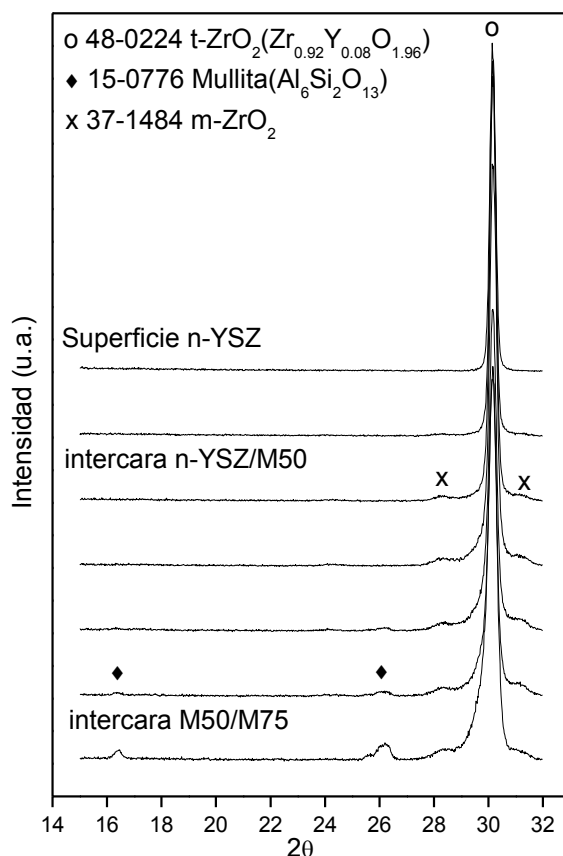


Fig. 4. 24 - Difractogramas adquiridos en condiciones de bajo ángulo en distintas profundidades de la arquitectura EBC5B_n ensayada 100 ciclos.

Estos estudios confirman que la formación de la fase circón es un fenómeno superficial catalizado por la presencia de una atmósfera oxidante o de vapor de H_2O y que la profundidad de penetración depende la cantidad de ZrO_2 en las capas intermedias y del tiempo de ensayo.

4.2.2.2. Estudio de la desestabilización de la fase t' con la temperatura y tiempo

Continuado con la identificación de las fases cristalinas de las distintas capas, en la Fig. 4. 25 se muestra el difractograma de Rayos- X de una capa superior de n-YSZ ensayada durante 100 ciclos. La fase principal sigue siendo la t- ZrO_2 (como se vio en la muestra según proyectada, Cap. 3, Fig. 3. 21a), pero también se detectan picos de m- ZrO_2 y c- ZrO_2 . La fase monoclinica se detecta en el polvo inicial en un contenido del 3% en peso (Cap. 2, 2.1.1.); los recubrimientos obtenidos con este mismo polvo al ser

proyectado presentan solo la fase t' -ZrO₂ (Cap. 3, Fig. 3. 21a) y detectándose un contenido en fase monoclinica del 11% después de los ensayos de envejecimiento.

Otro efecto de los ensayos realizados (100 ciclos en este caso) es la variación de la intensidad relativa de los picos a 50 y 60° respecto al máximo de 30° de la t -ZrO₂. En la zona de 50° 2(θ) existe un doblete de tetragonal, que son el segundo y tercero picos más intensos de esta fase en los planos (112)_t y (200)_c, respectivamente. Y también bastante sobrepuesto al plano (112)_t esta el segundo pico más intenso de la fase cúbica, plano (220)_c. Witz y col. [39] y Tsipas y col. [30] estudiaron la evolución de fases que se producen en barreras térmicas basadas en YSZ sometidas a altas temperaturas encontrando que la fase metaestable t' reduce su intensidad aumentando la de las fases t -ZrO₂ y c -ZrO₂, referenciando respectivamente los planos (004)_t y (220)_c. El plano (004)_t no está presente en el rango de esta difractograma, a continuación analizaremos la zona correspondiente a este plano, 73° 2(θ).

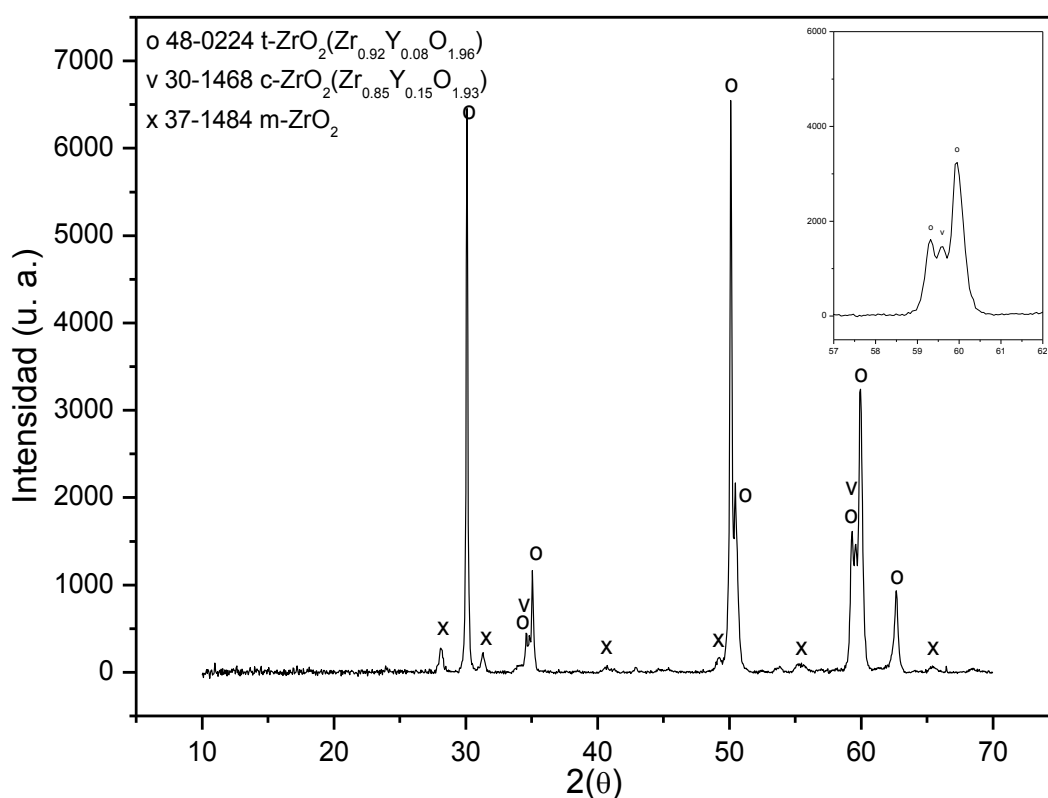


Fig. 4. 25 - Difractograma DRX de la capa superior de la arquitectura EBCB5_n tras 100 C. Detalle de la zona 57-62° 2(θ).

La velocidad a la que se da esta descomposición depende de la temperatura de envejecimiento, aumentando un orden de magnitud al pasar de 1300 a 1400 °C [39]. Para tiempos prolongados a 1300 °C (1000 h) detectaron la formación de m-ZrO₂, fase que no habían detectado tras 100 h de envejecimiento a esa temperatura. En la Fig. 4. 26 se presenta el modelo propuesto por estos autores para la descomposición de la t'-ZrO₂. Según este modelo el itrio se segrega en los bordes de dominio dando lugar a una estructura compuesta por zonas de c-ZrO₂ enriquecidas en itrio junto con zonas de t-ZrO₂ deficientes en este. Cuando estos dominios, reducidos en itrio, alcanzan un tamaño crítico se produce la transformación martensítica a m-ZrO₂ [40]. El proceso de descomposición puede escribirse según la siguiente expresión (Ec. 3).

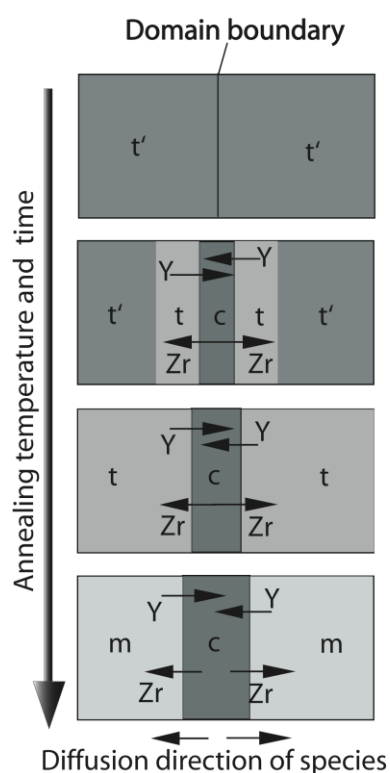
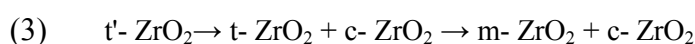


Fig. 4. 26 - Esquema de la distribución de fases de la YSZ y su evolución con el envejecimiento [39].

Este mecanismo es totalmente aplicable al envejecimiento de las barreras ambientales que nos ocupan, como ha demostrado la presencia de las distintas fases que

están involucradas en él dentro de los recubrimientos ensayados. Aunque Witz y col. no detectaron la presencia de $m\text{-ZrO}_2$ hasta las 1000 h de tratamiento a 1300 °C otros autores [41] detectan esta fase incluso tras 50 h o 100 h [30] de ensayo, de forma similar a lo que ocurre con las arquitecturas EBC que contienen la capa $n\text{-YSZ}$, donde se detecta incluso a las 100 h de ensayo.

Para entender mejor qué fases están presentes en las distintas etapas que sufre el material de $n\text{-YSZ}$, se presentan en la Fig. 4. 27 los difractogramas en el rango $72 - 76^\circ 2(\theta)$. Esta zona es la que permite distinguir los picos de la fase t' de la $t\text{-ZrO}_2$ ya que es donde hay menor superposición de picos de difracción entre las fases c y t' [28, 39, 42]. En la Fig. 4. 27a se puede observar que en el polvo original los picos pertenecen a la fase $t\text{-ZrO}_2$ y son muy anchos, lo que nos indica el pequeño tamaño de los granos que forman los aglomerados. Tras la proyección (Fig. 4. 27b) se da la cristalización de la fase t' con aumento de intensidad y estrechamiento de los picos. Tras 100 ciclos de envejecimiento a 1300 °C (Fig. 4. 27c) empieza a formarse la fase c , con aparición de t , producida por el reparto del itrio entre ambas fases confirmándose el mecanismo de destabilización explicado arriba. La $m\text{-ZrO}_2$ no se observa en esta zona porque sus picos con mayor intensidad están en el rango $28\text{-}32^\circ 2(\theta)$.

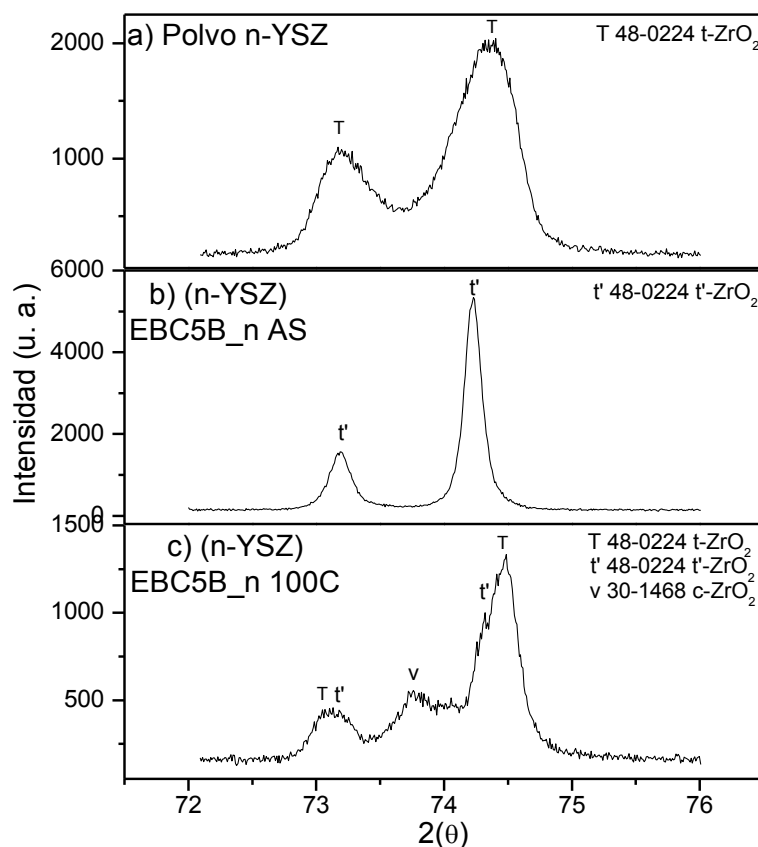


Fig. 4. 27 - Difractogramas del material n-YSZ en el rango $72-76^\circ 2(\theta)$: a) polvo original, b) recubrimiento según proyectado y c) recubrimiento ensayado durante 100 ciclos.

Para verificar si también si se da la desestabilización de la t' -ZrO₂ en las mezclas de mullita/circona se realizó un análisis centrado en la misma zona de $72 - 76^\circ (2\theta)$. En la Fig. 4. 28 se muestran los difractogramas correspondientes a las capas superiores M75 y M50 de los recubrimientos que se indican en la propia figura. Se han añadido también los difractogramas de recubrimientos M100 y n-YSZ como referencia. Todos estos recubrimientos fueron tratados a 1300°C durante 100 h. Se puede afirmar que en los recubrimientos M75 y M50 se produce la desestabilización de la fase t' , principalmente por la presencia del pico de fase cubica, que fácilmente se distingue. El pico de t-ZrO₂ es más difícil de identificar debido a la presencia de los picos de mullita en la misma zona.

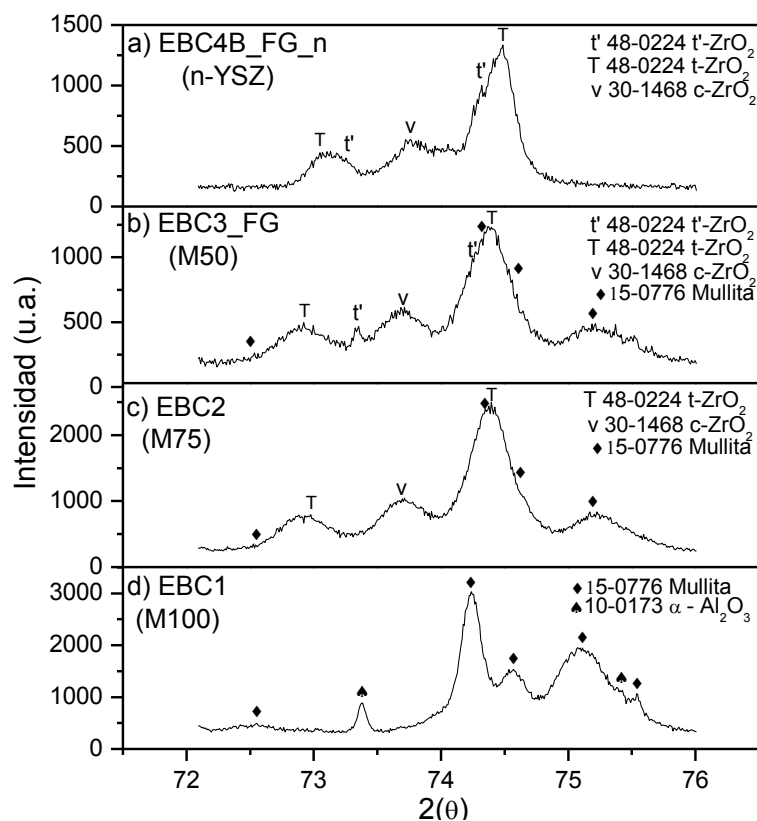


Fig. 4. 28 - Detalle de los difractogramas de las capas M100, M75, M50 y n-YSZ centrado en la zona de 72-76 ° (2θ) envejecidas a 1300 °C durante 100 h en vapor de agua.

4.3. Evolución de grietas con el envejecimiento

En la Tabla 4. 10 se recopilan los porcentajes de cada tipo de grietas de las diferentes estructuras con los tiempos de envejecimiento, según se definieron en el Cap. 3, sección 3.5.1. En los recubrimientos según proyectados la mayoría de las grietas eran superficiales (Cap. 3, Tabla 3. 10). Tras las 100 h de ensayo isotérmico se puede observar que en las arquitecturas que no poseen capa de anclaje de Si, sufren un aumento de grietas transversales, sugiriendo que con el envejecimiento las grietas superficiales han evolucionado hacia esa morfología atravesando todo el recubrimiento, alcanzando el sustrato. Tras 500 h de ensayo, las grietas se hacen continuas y coalescen. También se detecta la presencia de grietas horizontales.

En el caso de las muestras con capa de anclaje de Si y capa superficial de n-YSZ se observa una reducción de las grietas superficiales y no se detectan grietas transversales porque no atraviesen el recubrimiento y no llegan al sustrato. Prácticamente todas las grietas se detienen en la capa de anclaje. La mayoría de estas estructuras aumentan el porcentaje de grietas superficiales con el número de ciclos al que fueron sometidas. En el caso de la arquitectura EBC4B_n se produce una disminución de las mismas con un aumento significativo de las continuas e inferiores. En todas las arquitecturas, salvo en la EBC3B_FG_n, se detecta también un aumento de las grietas horizontales

Tabla 4. 10 - Porcentaje de cada tipo de grietas en todas las estructuras, con los tiempos de envejecimiento.

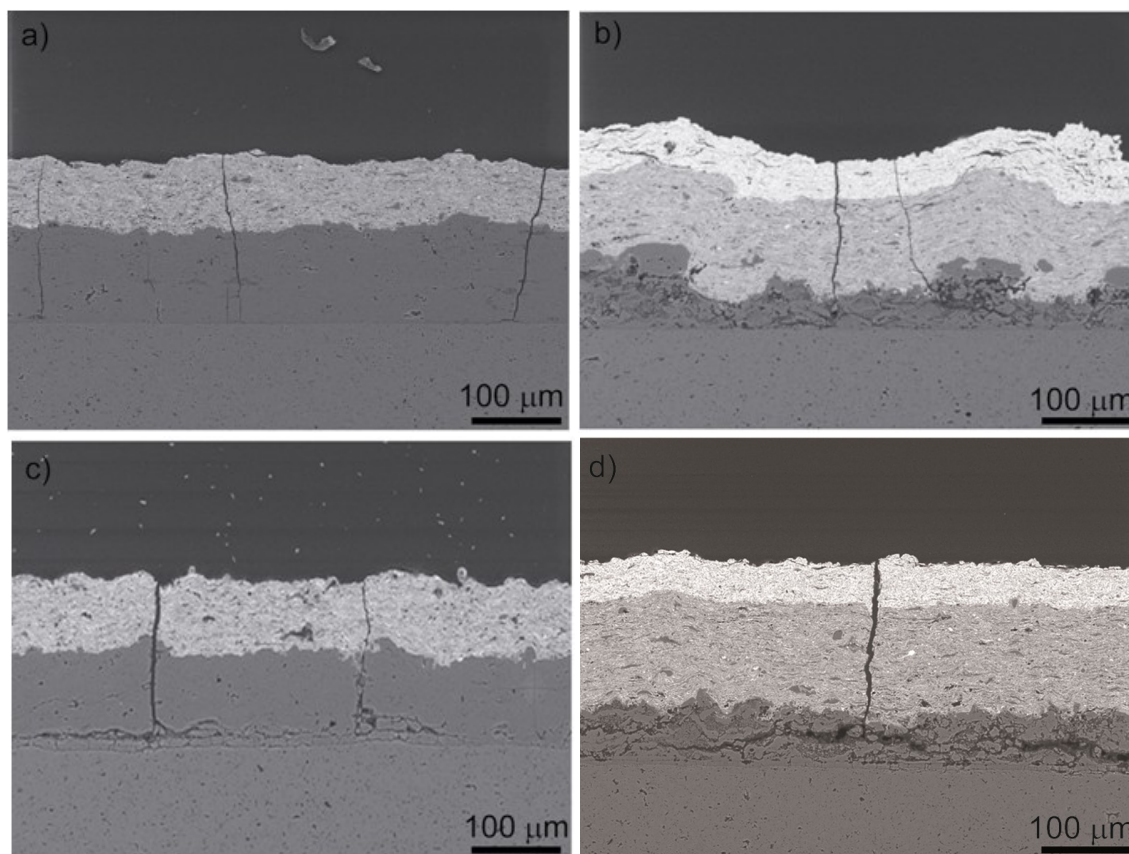
Arquitectura	Superficial	Coalescente	Transversal	Continua	Interior	Inferior	Horiz. M75	Horiz. M100
EBC1_100h	9	15	58	7	1	10	0	0
EBC2_100h	5	12	44	16	2	11	0	10
EBC2_500h	2	41	11	32	3	0	0	11
EBC2FG_100h	42	18	6	8	1	6	19	0
EBC2FG_500h	3	27	11	31	3	14	9	1
EBC3FG_100h	30	19	3	15	1	23	10	0
EBC3FG_500h	19	19	3	25	0	24	9	0
EBC3B_FG_n_50C	20	80	0	0	0	0	0	0
EBC3B_FG_n_100C	27	73	0	0	0	0	0	0
ECB4B_n_100h	19	22	0	42	13	0	4	0
ECB4B_n_50C	12	23	0	46	10	8	1	0
ECB4B_n_100C	6	18	0	55	5	17	0	0
EBC4B_FG_n_50C	13	36	0	0	51	0	1	0
EBC4B_FG_n_100C	14	30	0	0	53	0	4	0
ECB5B_n_100h	26	19	0	38	17	0	0	0
ECB5B_n_50C	27	14	0	33	11	6	0	9
ECB5B_n_100C	36	10	0	34	4	6	0	10

En la Fig. 4. 29 se puede observar un ejemplo de la evolución de las grietas para las estructuras sin capa de anclaje ni capa superficial de n-YSZ. En esta se muestran las arquitecturas EBC2 (Fig. 4. 29a y c) y la EBC3_FG (Fig. 4. 29b y d) envejecidas durante

100 h (Fig. 4. 29a y b) y 500 h (Fig. 4. 29c y d). Tras 100 h las grietas verticales se convierten en transversales y tras 500 h en continuas. Estas, dependiendo de la arquitectura, siguen la intercara mullita/SiC cuando la capa de mullita es densa o se propagan por las zonas infundidas y porosas de la capa M100FG.

En el primer caso, la zona más débil del sistema es la intercara, porque es camino preferente para la propagación de las grietas [43], además se forma una capa de oxidación (TGS) que se describirá en secciones siguientes. Por otro lado, en las arquitecturas con M100FG, que también presentan la capa TGS, las zonas más débiles son los infundidos y por tanto las zonas preferenciales para que las grietas se propaguen.

Las grietas horizontales se producen por la conexión de dos grietas verticales, como se puede ver en la Tabla 3. 10 del Cap. 3. Estas grietas se observaron en las capas M75 o M100 dependiendo de la arquitectura. En todos los casos se verificó que las grietas horizontales aparecen en la primera capa justo después de una capa de Si-m o M100FG, esto es, en la primera capa densa que se encuentra a tracción.



*Fig. 4. 29 - Micrografías de los recubrimientos ensayados en condiciones isoterma:
EBC2 (100h (a), 500h (c)) y EBC3_FG (100h (b), 500h (d)).*

En la Fig. 4. 30 se observan dos de las arquitecturas con capa de anclaje y capa superior de n-YSZ (EBC4B_n y EBC5B_n) envejecidas en distintas condiciones. La única diferencia entre ellas es la presencia de una capa M100 sobre la capa de anclaje de Si metálico en la arquitectura EBC5B_n. Las micrografías están referidas las muestras ensayadas isotérmicamente durante 100 h (Fig. 4. 30a y b) y sometidas a 50 (Fig. 4. 30c y d) y 100 ciclos de envejecimiento (Fig. 4. 30e y f). En una primera aproximación se puede observar en las arquitecturas EBC4B_n que los efectos de los ensayos ciclados son mucho más severos que los isotérmicos. Junto al aumento del porcentaje de grietas continuas mostrada en la Tabla 4. 10 se aprecia un ensanchamiento de las mismas. Aunque en el caso de la EBC5B_n también se detecta un aumento de las grietas horizontales con el ciclado respecto a la sometida a ensayo isotérmico, el ensanchamiento de las grietas es menor. Esto puede explicarse por la distribución de tensiones explicada en el capítulo anterior. En la EBC4B_n, se da un salto de tensión a tracción desde la capa de anclaje Si a la M75 de ≈ 700 MPa (Cap. 3, Tabla 3. 4) por lo que este esfuerzo elevado de tracción en esta capa favorece la apertura de las grietas, durante el ciclado, en las demás.

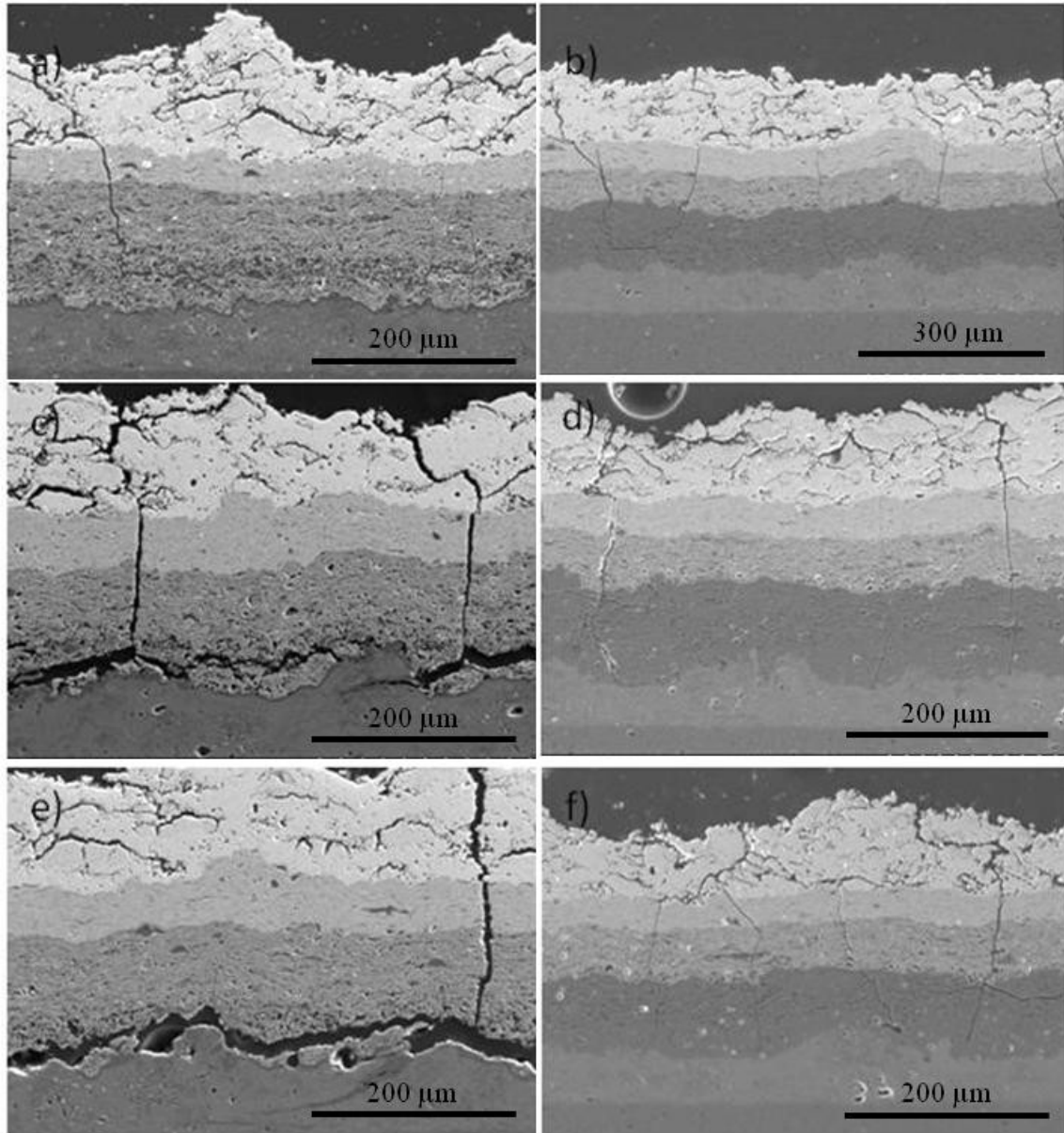


Fig. 4. 30 - Microestructuras de los recubrimientos EBC4B_n y EBCB5_n, ensayados 100 h en condiciones isotérmicas (a y b) y ciclados a 50 (c y d) y 100 ciclos (e y f) respectivamente.

La generación y propagación de las grietas continuas en la intercara con la capa de anclaje detectadas de forma significativa en la EBC4B_n (Fig. 4. 30c y e) es debida a dos motivos distintos. El primero es la presencia de una zona porosa de la capa M75 cercana a la intercara Si-m/SiC que es camino preferente para la propagación de las grietas [43]. Otra razón es la presencia de la capa de oxidación sobre la superficie rugosa (ondulada) de la capa de anclaje, Si-m. Según los estudios de Padture y col [44] y Rabiei y Evans

[45] sobre el comportamiento y fallo de barreras térmicas producidas por proyección por plasma, la presencia de una capa de oxidación (TGO, de *Thermally Grown Oxide*) sobre una superficie sinuosa hace que los campos de tensiones en esa zona varíen y favorezcan la aparición de grietas horizontales que, en este caso, al coalescer con las grietas verticales, se transforman en continuas. En la arquitectura EBC5B_n, esta situación es más reducida porque la presencia de la capa de mullita sobre la Si reduce las tensiones del sistema y el grosor de la capa de oxidación es menor, como se discutirá en un apartado posterior.

En la Fig. 4. 31 se muestran las arquitecturas EBC4B_FG_n y EBC3B_FG_n ensayadas durante 50 (Fig. 4. 31a y b) y 100 ciclos (Fig. 4. 31c y d). Se observa que se produce nucleación y apertura de las microgrietas en la capa superior de n-YSZ, indicadas por las flechas negras, respecto a los recubrimientos según proyectados presentados en el capítulo anterior. En este conjunto de micrografías se observa que la arquitectura EBC4B_FG_n presenta grietas más anchas que en la arquitectura EBC3B_FG_n, y que la propagación de estas se da hasta la capa M100FG en forma de grietas continuas.

La única diferencia entre estas arquitecturas es la capa densa de M50 que, como se puede ver, no ayuda a la disminución de las grietas. Esto es debido a que las capas intermedias densas de M75 y M50 son más rígidas y favorecen la propagación de las grietas iniciadas [43]. A diferencia de las anteriores, la arquitectura EBC3B_FG_n, no presenta la formación de grietas continuas ni horizontales lo que demuestra que la presencia de la capa porosa de M100FG en la arquitectura y la ausencia de capas densas es la forma más efectiva de disminuir tensiones térmicas en los recubrimientos multicapa proyectados térmicamente.

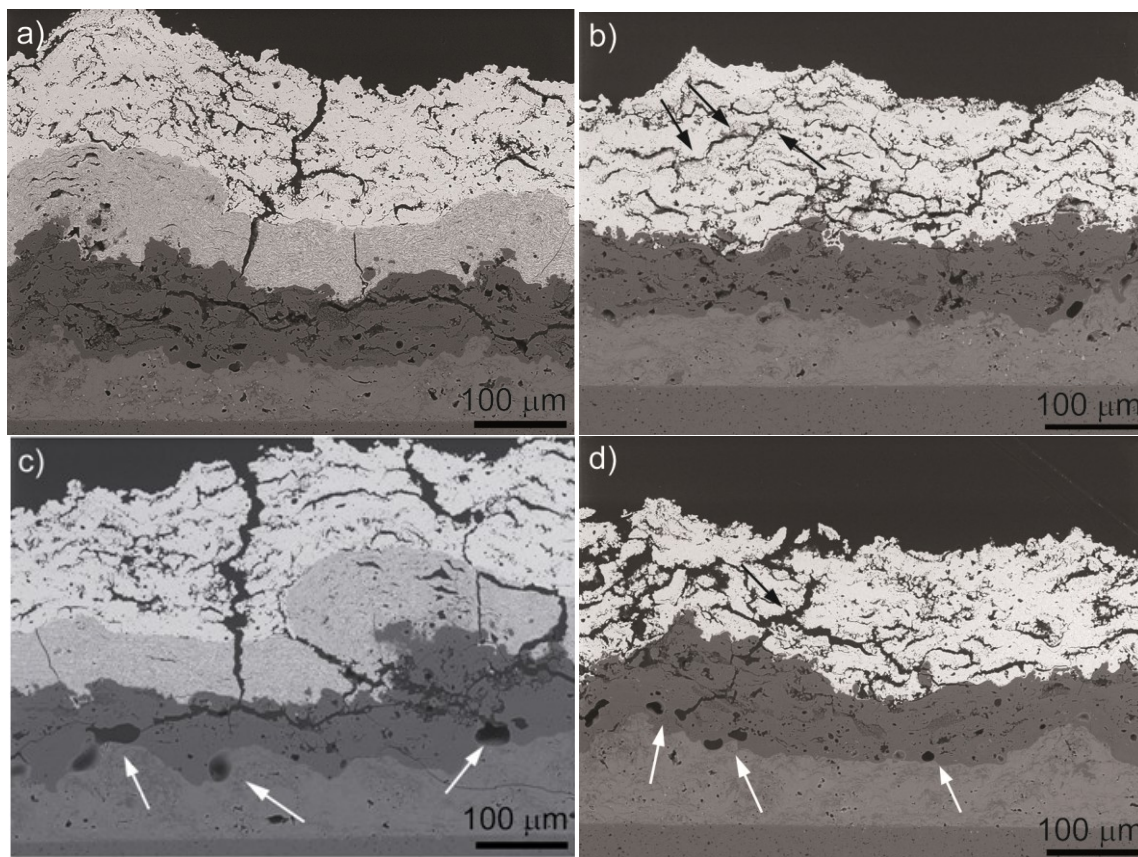


Fig. 4. 31 - Micrografías de los recubrimientos envejecidos: EBC4B_FG_n (50C (a), 100C (c)) y EBC3B_FG_n (50C (b), 100C (d)). Las flechas blancas indican los huecos generados durante los ensayos de envejecimiento en la intercara Si/mullita.

En la Fig. 4. 32, se muestra la densidad de grietas (grietas/mm^2) de los recubrimientos sometidos a los distintos tipos de ensayos. Para su comparación se añaden en la misma figura la densidad de grietas de los recubrimientos según proyectados ya mostradas en el (Cap. 3, Fig. 3. 25). En los ensayos isotérmicos mostrados en la Fig. 4. 32a), se verifica un aumento de la densidad de grietas tras las 100 h y una disminución tras las 500h. Este resultado es consistente con el aumento del porcentaje de las grietas, principalmente, transversales y tras 500 h de las grietas coalescentes, que por el hecho que se definan como la unión de varias grietas, reduce dicha densidad.

La densidad de grietas en los recubrimientos con la capa de Si y la superior de n-YSZ disminuye tras el envejecimiento, tanto en los ensayos estáticos como en los ciclados, en particular en los recubrimientos EBC4B_n y EBC5B_n. Esta reducción es debido a la coalescencia de grietas continuas en horizontales, aunque en ningún caso se observó el desprendimiento de los mismos.

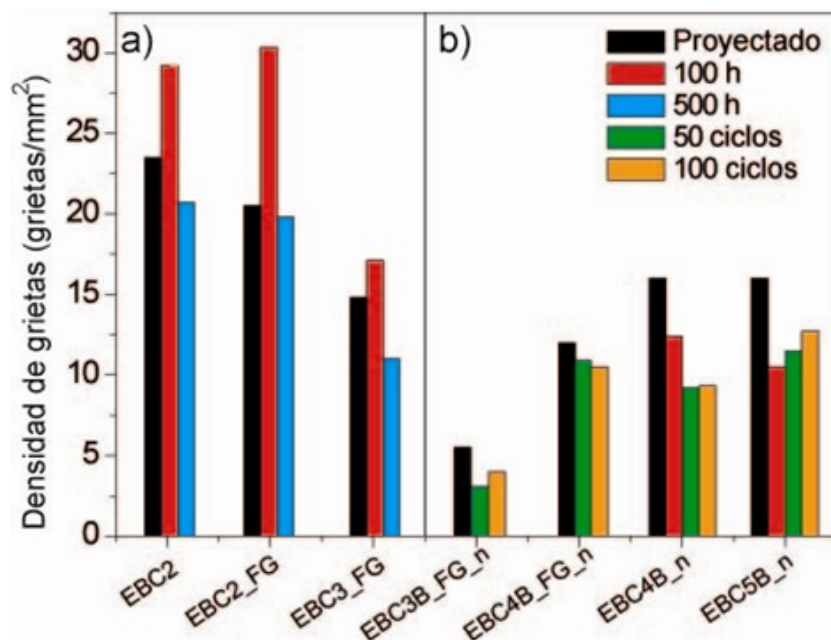


Fig. 4. 32 - Comparación de la densidad de grietas en los recubrimientos sin capa de anclaje de Si a) y con esta capa b) antes y después de envejecidos.

El recubrimiento EBC3B_FG_n es el que presenta menor densidad de grietas, además, como se vio en el apartado anterior, el tipo de grietas que se encuentran después de los ensayos ciclados no comprometen la integridad del recubrimiento. La presencia de la capa de anclaje de Si seguida de una capa bimodal de M100FG con un 20-30% de porosidad y una capa superior de ZrO_2 bimodal y nano estructurada con 20% de porosidad, hace que la formación de grietas sea menor. Este tipo de arquitectura demuestra cómo las características de los polvos iniciales y de las condiciones de proyección pueden generar distintas microestructuras que se comporten mejor en las condiciones de ensayo.

El estudio de la evolución del tipo y densidad de grietas permite confirmar que ambos ensayos, estáticos y ciclados, son menos dañinos en los recubrimientos con capas de Si y M100FG y que la existencia de capas densas aumenta la densidad de grietas, por lo tanto el recubrimiento EBC3B_FG_n formado por capas porosas (salvo la capa de anclaje) tiene un mejor comportamiento frente a la propagación de grietas lo que debe ser tomado en cuenta en futuras arquitecturas EBC.

4.4. Evolución de porosidad con el envejecimiento

Una de las partes más importantes de la caracterización microestructural de los recubrimientos proyectados por plasma consiste en la medida cuantitativa de la porosidad [46]. La mayoría de los recubrimientos proyectados térmicamente poseen porosidades que están en el rango entre 1 a 25% y puede ser manipulada a través de cambios en el proceso de proyección o en los polvos de partida [47].

Una elevada porosidad puede ser perjudicial en el comportamiento de los recubrimientos frente a:

- Corrosión - (se recomienda el sellado de los recubrimientos).
- Acabado/mecanizado.
- Características de resistencia, macro dureza y el desgaste.

Y puede beneficiar el comportamiento de los mismos:

- Lubricación - la porosidad actúa como reservorio de lubricantes.
- La mejora de las propiedades como barrera térmica (disminución de la conductividad térmica).
- Reducir los niveles de tensiones y el aumento de las limitaciones de espesor.
- El aumento de las propiedades de resistencia al choque térmico.
- El aumento de las propiedades de resistencia al impacto.

Es por tanto sumamente importante analizar los cambios en porosidad que se pueden dar con los ensayos de envejecimiento. Un aumento de porosidad en presencia de vapor de agua, principalmente en las capas más cercanas al sustrato puede poner en peligro la función protectora del recubrimiento, dejando el sustrato más expuesto a la acción corrosiva del vapor de agua. Por ejemplo, Lee [48] reflejó la importancia de utilizar mullita de elevada pureza para evitar cambios composicionales que pueden reflejarse en la porosidad. En su estudio, verificó que la porosidad en un recubrimiento compuesto de una capa de YSZ y una capa de mullita de elevada pureza sobre un recubrimiento de SiC, se mantuvo baja (2 - 6%) a todas las temperaturas ensayadas, mientras que la porosidad en sistema idéntico pero con una mullita de baja pureza aumentaba.

Existen varios métodos de cuantificación de porosidad y cada uno da distinta información [49], por ejemplo:

- (i) el análisis de imagen cuantifica a nivel general la porosidad, la morfología de los poros y orientación de microgrietas;
- (ii) el análisis electroquímico caracteriza cualitativamente la relación de poros conectados;
- (iii) porosimetría por inmersión en agua cuantifica el nivel de porosidad no conectada.

La diferencia de porosidad entre la técnica de porosimetría por inmersión y análisis de imagen (en la condición de análisis sin grietas) está en torno al 4% [49] para recubrimientos con porosidades del 7 - 15%. Bertrand [46] en su estudio de la influencia de la porosidad en la conductividad térmica en barreras térmicas, estableció el análisis de la imagen (IA) como un método fiable para determinar el tamaño de los poros y su morfología teniendo en cuenta que su límite de resolución es un pixel, en nuestro caso las fotos tenían una resolución de 1000 x 750 pixels.

En la Tabla 4. 11 se muestran los valores de porosidad de todas las capas en cada una de las condiciones de envejecimiento. En comparación con la Tabla 3.11 del Cap. 3 se puede concluir que no existen cambios considerables en la porosidad de las capas Si-m y M50. La porosidad de la capa M100 sufre unas pequeñas variaciones similares a los datos de Lee [48] para mullitas de elevada pureza. En la capa M75 se muestran dos columnas de datos, la porosidad de esta capa en las estructuras sin capa de anclaje y capa superior es menor que los valores medidos en las estructuras que contienen las capas anteriormente mencionadas, tal como se había comentado en el Cap. 3.

La capa n-YSZ presenta un ligero aumento de porosidad con los envejecimientos lo que estaría asociado a la sinterización diferencial de las zonas nanoestructuras dando lugar a los poros/grietas circulares que se presentaron en la Fig 4. 16 a). Lima [19] también verificó una porosidad de $\approx 18\%$ en estas capas tras el envejecimiento.

Tabla 4. 11 - Valores de porosidad de todas las capas en cada una de las condiciones de envejecimiento.

Porosidad (%)	Si-m	M100FG	M100	M75		M50	n-YSZ
100 h	2±0.4	25±2	9±0.5	3±0.3	12±1	2±0.4	17±2
500 h		33±2	5±1	3±0.3		2±0.4	
50 C	3±0.5		11±1		18±1	2±0.3	22±1
100 C	2±0.5		10±1		14±1	2±0.3	20±2

En la Fig. 4. 33 se muestra la porosidad total de las estructuras más representativas en función del número de capas y los estados de envejecimiento. Los envejecimientos continuos de 100 y 500 h no producen un efecto notable en la porosidad de los recubrimientos ya que los valores promedios están dentro de los límites de desviación estándar de cada recubrimiento. Sin embargo, los ensayos ciclados de 50 ciclos producen un aumento de porosidad que se ve reducida tras los 100 ciclos, a niveles similares, dentro de los límites de dispersión, a los medidos en los recubrimientos según proyectados. Este comportamiento, en el caso de la arquitectura EBCB4_n está asociado a un aumento de porosidad en una zona de la capa M75 cerca de la capa de anclaje de Si tras los 50 ciclos, y la aparente reducción en esta capa tras los 100 ciclos proviene de la formación y extensión de una grieta ancha que atraviesa esta zona porosa (Fig. 4. 30). La presencia de esa zona porosa, que en este caso es perjudicial para el comportamiento de la EBC ensayada cíclicamente, puede ser debida, como se indico en el Cap. 3, a variaciones de los parámetros de proyección (inestabilidad en alimentación de gases o potencia, cortes en la alimentación de polvo etc.) durante el procesamiento de esta arquitectura.

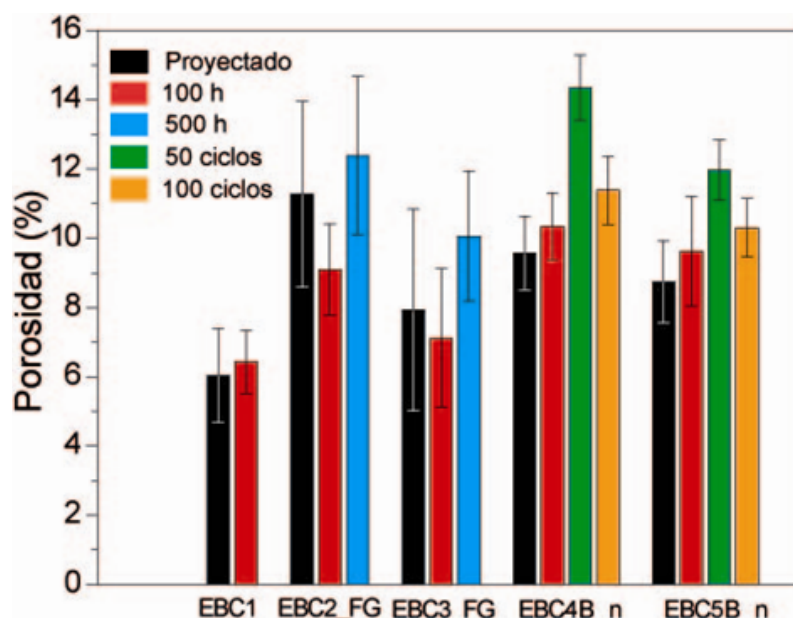


Fig. 4. 33 - Porosidad total de los recubrimientos más representativos según el número de capas y el estado de envejecimiento.

Los resultados de este apartado son consecuentes con los observados en el análisis microestructural donde no se detectaba una volatilización masiva del material debido a la estabilidad de las composiciones formuladas en estas condiciones de ensayo.

4.5. Formación de una capa de oxidación de sílice, (*thermally grown silica*, TGS)

Tal como se comentó en el Cap. 1, punto 1.3, en las estrictas condiciones de temperatura y presión que se dan en las turbinas de gas, los materiales de SiC y Si₃N₄ sufren corrosión formándose una película superficial del óxido de silicio (SiO₂). El vapor de agua que se encuentra en estos ambientes de combustión puede hacer que parte de este producto de oxidación se volatilice produciéndose una nueva capa oxidada e incluso recesión del material del sustrato, lo que produce cambios dimensionales en el componente [10-11, 50-51].

En todos los recubrimientos envejecidos se detectó una fina capa interfacial provocada por la oxidación de los materiales con alto contenido en silicio (Si-m y SiC). En las arquitecturas que poseen capa de anclaje (Si-m) la TGS se forma entre esta y la capa que se deposita encima de ella. En las arquitecturas que no poseen la capa Si-m, la

oxidación se da entre el sustrato y la capa inmediatamente superior. En las condiciones de vapor de agua y de alta temperatura simuladas en los ensayos de envejecimiento, la parte superior de los recubrimientos está en constante exposición a los gases calientes y estos penetran a través de las grietas presentes en el recubrimiento alcanzando el sustrato de SiC o en su caso la capa de Si-m, dando lugar a la formación de esta capa.

En la Fig. 4. 34 se muestran cuatro ejemplos de diferentes TGS detectadas tras los ensayos de envejecimiento continuo a 100 h. En recubrimientos en los que la primera capa es de mullita se detectó una capa fina y continua en la intercara SiC/mullita [16] apreciándose también finas grietas verticales regularmente espaciadas entre sí, tal como se puede observar en los recubrimientos EBC2 y EBC3_FG de la Fig. 4. 34a y b. En los recubrimientos con capa de anclaje de Si, la formación de TGS se produce entre la capa de Si y la siguiente capa (M75 o M100) como se puede ver en los recubrimientos EBC4B_n y EBC5B_n (Fig. 4. 34c y d), sin que se detecte la formación de esta capa en la intercara Si/SiC lo que muestra la estanqueidad que aporta la capa Si-m frente a los gases. En el caso del recubrimiento EBC4B_n se verificó que la capa TGS era continua a lo largo de la intercara M75/Si y se detectaba la presencia de grietas (Fig. 4. 34c), mientras que en el recubrimiento EBC5B_n (Fig. 4. 34d) esta capa no era continua, su grosor era menor que el de la anterior y mostraba algún aumento de espesor en las proximidades de grietas verticales que llegaban a la intercara Si/M100.

Golosony y col [52] atribuyen a la presencia de grietas verticales la función de canales preferentes para la penetración de los gases que, en su caso provocaban la oxidación de la capa de anclaje de la TBC. Por otro lado, debe comentarse que otros autores no detectan este efecto canal de las grietas verticales, encontrando espesores similares de TGO independientemente de la cercanía o no de grietas [43], pues son recubrimientos que tienen elevada densidad de grietas lo que uniformiza la zona oxidada.

También se observa una importante diferencia en la ondulación de la TGS en los recubrimientos que contienen la capa de Si en comparación con los que no tienen esta capa. En los recubrimientos EBC2 y EBC3_FG, la TGS es prácticamente plana y en el caso de los recubrimientos EBC4B_n y EBC5B_n la TGS presenta ondulaciones debido a la rugosidad superficial resultante de la proyección térmica de la capa de anclaje. Como se explicó anteriormente estas zonas onduladas son sitios preferenciales para la nucleación de microgrietas horizontales [44] durante los ensayos cicladados.

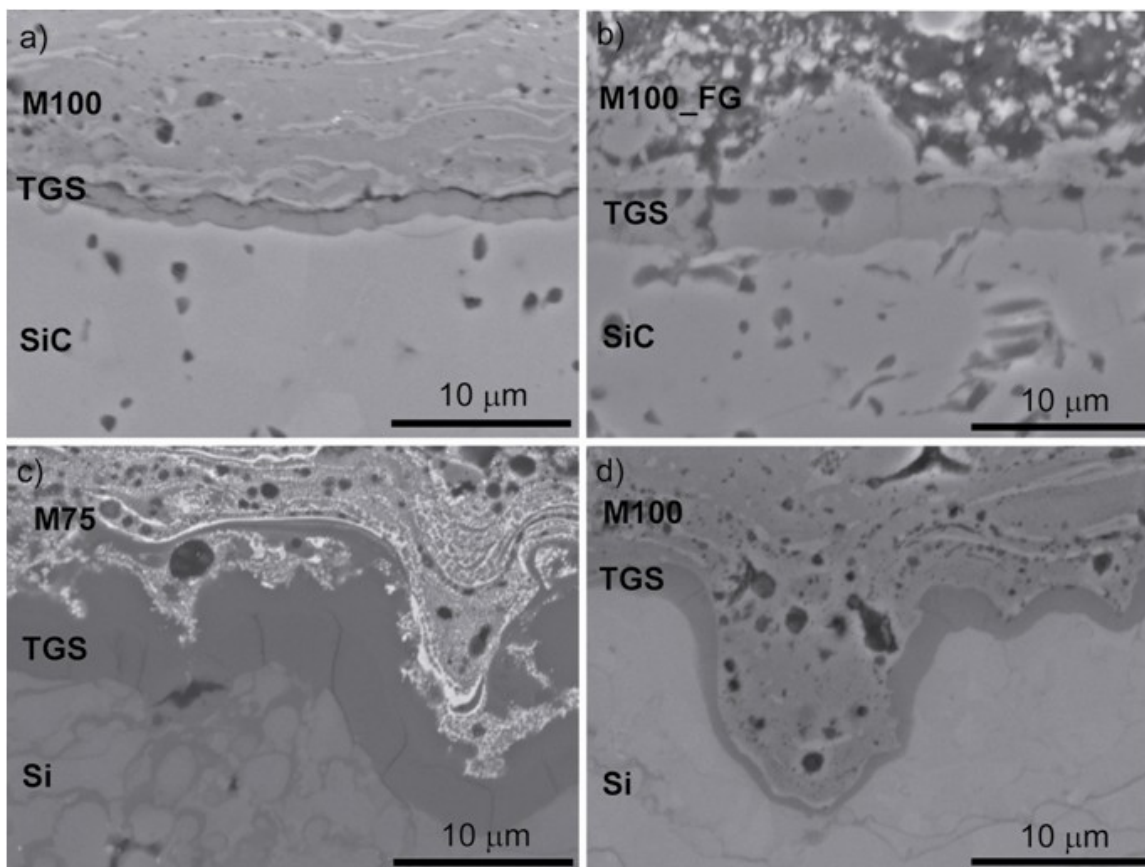


Fig. 4. 34 - Ejemplos de diferentes capas TGS detectadas tras los ensayos de envejecimiento continuo de 100h: a) EBC2, b) EBC3_FG, c) EBC4B_n y d) EBC5B_n.

En la Tabla 4. 12 se muestran los espesores de todas las capas TGS. Teniendo en cuenta que el espesor de la capa formada en el sustrato sin recubrimiento tras el envejecimiento continuo de 100 h es de 4 μm (Fig. 4. 35) se puede ver que utilizando estos recubrimientos el espesor de las capas TGS tras 100 h se reduce a la mitad.

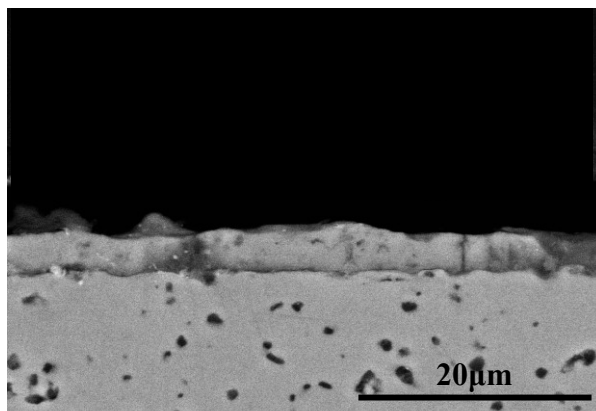


Fig. 4. 35 - Micrografía del sustrato de SiC y de la capa de oxidación formada tras el envejecimiento durante 100h a 1300 °C. Esta capa tiene un espesor medio de 4μm.

Tabla 4. 12 - Espesores de la capa TGS en todas las condiciones de envejecimiento.

	100h	50C(100h)	100C(200h)	500h
EBC1	2±0.8			
EBC1_FG	3±1.2			
EBC2	1.5±1			5±2
EBC2_FG	2.5±0.4			6.5±1.1
EBC3_FG	1.3±0.3			6±1.2
EBC3B_FG_n		1.8±1.2	3.5±2.9	
EBC4B_n	2.5±0.4	3.2±0.3	4.7±0.9	
EBC4B_FG_n		3.6±1.4	4.0±2.3	
EBC5B_n	1.3±0.3	1.4±0.8	3.0±2.3	

En la Fig. 4. 36 se presentan estos espesores de TGS en función de los tiempos y tipo de envejecimiento y del espesor total del recubrimiento. En condiciones de ensayos isotérmicos (Fig. 4. 36a), el espesor disminuye con el espesor total del recubrimiento y aumenta con el tiempo de envejecimiento, en rangos que van desde del 1 μm para el recubrimiento más ancho (EBC5B_n) tratado durante 100 h, hasta ~6.5 μm para el recubrimiento más fino (EBC2_FG) tratado durante 500 h. Una excepción a esta tendencia es el recubrimiento EBC4B_n con una TGS comparativamente más gruesa que los revestimientos más finos en las mismas condiciones de envejecimiento de 100 h, (Fig. 4. 36a). Este efecto se produce porque en esta arquitectura, sobre la capa de anclaje de Si

es depositada directamente la capa M75 y la presencia de ZrO_2 hace aumentar la permeabilidad del oxígeno [33]. Comparando el espesor de la TGS para los mismos tiempos de envejecimiento, número y composición de capas, por ejemplo EBC2 (M100/M75) y EBC2_FG (M100FG/M75) se detecta que la TGS es más gruesa en la estructura con la capa M100FG debido a su porosidad (20-30%) y la mayor permeabilidad a los gases.

En condiciones de ciclado (Fig. 4. 36b) se verifica un aumento del espesor de la TGS con el número de ciclos. Por ejemplo, el recubrimiento EBC4B_n con 100 ciclos presenta la TGS más gruesa ($4.7 \mu\text{m}$) debido a la cercanía de la grieta continua extensa que se detectó en la zona porosa cerca de la intercara Si/M75 lo que favorece la presencia de gases y la oxidación de la sílice. El recubrimiento más grueso EBC5B_n es el que tiene la TGS más delgada y discontinua ($3 \mu\text{m}$) después de 100 ciclos de ensayo, lo que indica que el espesor de la TGS esta inversamente relacionado con el espesor total del recubrimiento. Aunque hay que destacar que un recubrimiento con un espesor sensiblemente menor como el EBC3B_FG_n (Fig. 4. 36b) y que además contiene dos capas porosas, presenta un espesor de TGS casi idéntico al anterior ($3.5 \mu\text{m}$) después de 100 ciclos de ensayo.

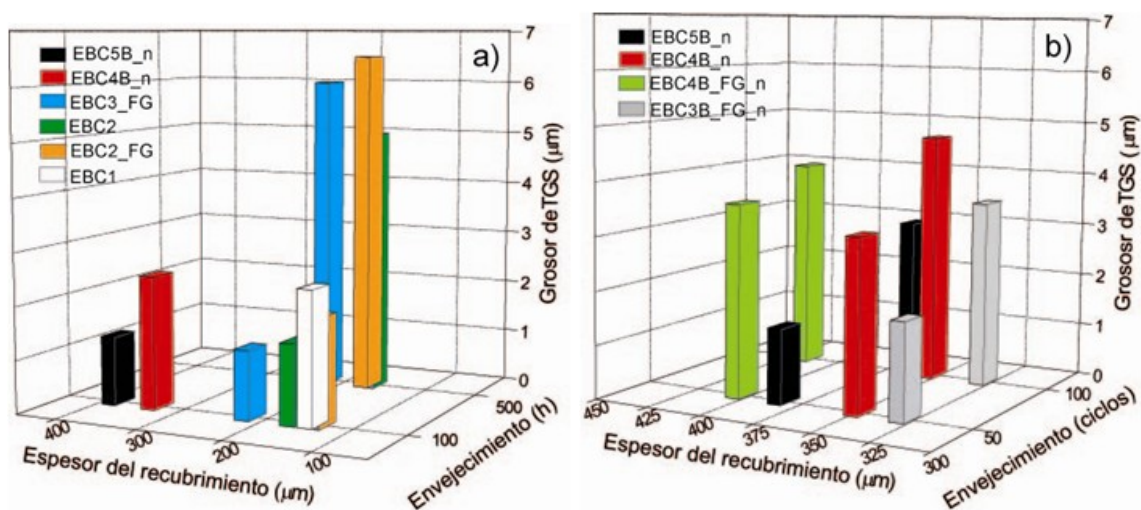


Fig. 4. 36 - Grafica 3D de los espesores de TGS en función de los tiempos de envejecimiento y del espesor total del recubrimiento, a) envejecimiento continuo y b) ciclado.

El análisis de composición de las capas de oxidación se realizó por distintas técnicas. Una de ellas fue el análisis de microsonda electrónica de barrido (JEOL Superprobe JXA-8900 M). En la Fig. 4. 37 se muestra el mapa elemental que compone la zona analizada de una capa EBC3_FG 100h. Esta zona es una intercara entre mullita y el sustrato de SiC. En ella se puede observar que la señal de Si es menor (escala de color) que en el sustrato pero mayor que en el capa superior de mullita. Suponiendo que lo que se está produciendo son fenómenos de oxidación del silicio presente en el SiC este resultado corroboraría que la composición de esa capa es SiO₂.

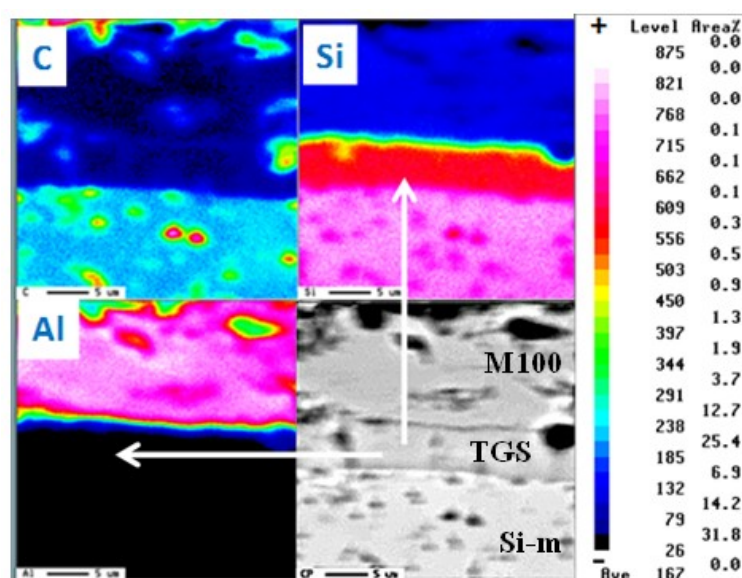


Fig. 4. 37 - Mapa elemental de la intercara mullita/SiC de la arquitectura EBC3_FG ensayada isotérmicamente 100 h y analizada por microsonda electrónica de barrido.

También se realizaron microanálisis puntuales EDX en diferentes zonas tanto del sistema EBC3_FG (el mismo que analizado por microsonda) y del sistema EBC4B_n (Fig. 4. 38) en el cual la capa adyacente al Si es la es M75 observándose un rango de composición en SiO₂ de 76-98 y 92-99% en peso, respectivamente.

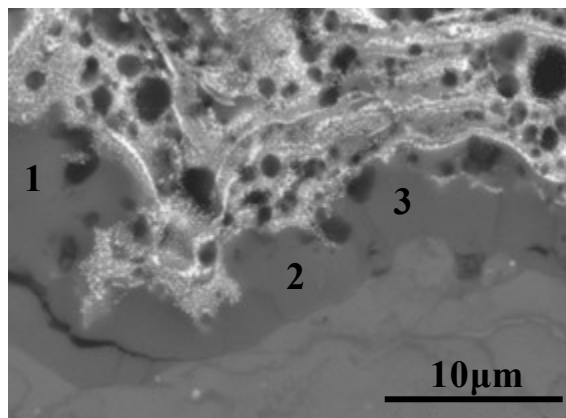


Fig. 4. 38 - Micrografía del recubrimiento EBC4B_n mostrando los puntos de análisis por EDX en la TGS formada tras 50 ciclos.

Por lo tanto, se puede afirmar que esta capa es básicamente SiO_2 y es el resultado de la oxidación a alta temperatura de las composiciones que contienen silicio, esto es, el sustrato SiC y la capa de anclaje de Si-m.

Es importante conocer cuál es el estado cristalino de esta capa. Al encontrarse en la intercara del recubrimiento con el sustrato, su estado cristalino determina el buen funcionamiento del recubrimiento, ya que puede sufrir cristalización o cambios de fase lo que induciría cambios volumétricos y provocar la formación de grietas e incluso la delaminación del recubrimiento. Para conocer si esta capa presentaba fase amorfa de SiO_2 se realizaron ataques químicos con una solución de ácido fluorhídrico con concentración de un 25% en volumen durante 6 minutos a las muestras EBC1 y EBC5B_n envejecidas durante 100 h. Esto permitió observar si se producía lixiviación de la TGS. En la Fig. 4. 39 se comparan las microestructuras de la misma zona con y sin ataque. En la estructura EBC1 (Fig. 4. 39a y b) se aprecia que la capa SiO_2 ha sido lixiviada prácticamente en su totalidad. Pudiendo afirmarse que o esta capa es principalmente vítrea o que lo es en gran medida y que el proceso de limpieza de las muestras para su posterior observación ha desprendido la fase cristalina que pudiera haber sobrevivido al ataque químico pero que permanecía débilmente anclada. Por el contrario, en la capa adyacente de mullita no muestra cambios notables con el ataque, aunque se observan cierta lixiviación en algunas zonas residuales (flechas en la Fig. 4. 39b), que es un indicativo adicional de que no hay presencia de fase amorfa masiva en los recubrimientos. En la Fig. 4. 39c y d, las micrografías del recubrimiento EBC5B_n muestran una cierta lixiviación superficial pero se revela una zona netamente cristalina.

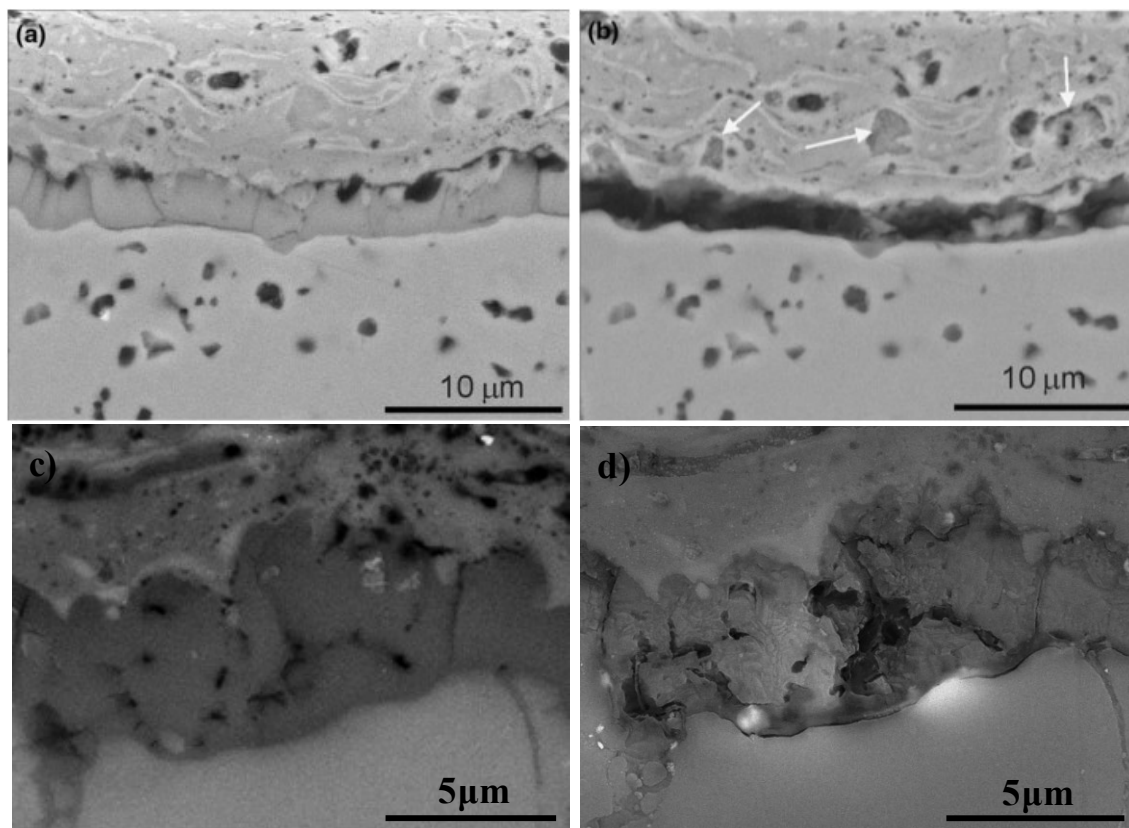


Fig. 4. 39 - Micrografías de TGS en los recubrimientos EBC1_SD y EBC5B_n tras 100h (a y c) y después atacado con ácido HF (b y d). Las flechas muestran el efecto del ataque en el recubrimiento de mullita.

Para intentar identificar las fases de sílice presentes en esta capa se empleó la técnica de análisis de espectroscopia micro Raman (Anexo I). En la Fig. 4. 40a se presenta el espectro puntual en la TGS antes del ataque químico del recubrimiento EBC1. Se puede observar la presencia de distintos picos y un fondo que va creciendo asociado a la cierta fluorescencia del material analizado. Para la identificación de los picos asociados al desplazamiento Raman por un lado se buscó en diferentes bases datos los espectros de las distintas fases de SiO_2 que pudieran estar presentes, encontrando que espectro de cristobalita [53] mostrado en la Fig. 4. 40b coincide con los picos principales encontrados en el espectro de la TGS. Por otro lado, para identificar la influencia de la capa superior de mullita, se realizaron análisis de micro Raman en una pastilla sinterizada a 1500 °C durante 2 h preparada con el mismo polvo de mullita utilizado para fabricar los recubrimientos (Fig. 4. 40c). En la Tabla 4. 13 se muestra la identificación de los picos

encontrados en el espectro de mullita. Tres picos no se identifican pudiendo asociarse dos de ellos a modos de vibración de enlaces silicio-oxígeno y de alúmina-oxígeno.

Tabla 4. 13 - Listado de los picos raman de mullita (cm^{-1}).

249 _[54]	671	959 _[54-56]
308 _[55-56]	735 _[55, 57]	1013
415 _[55-56]	823 _[57]	1039 _[54, 56]
515 _[58] (Si-O)	869 _[55-57]	1085
602 _[56-57]	915 _[54, 59]	1114 _[57, 59]
639 _[56, 59] (Al-O)	935 _[57]	

El hecho que aparezcan picos de mullita en el espectro es debido principalmente a que aunque el tamaño del spot de análisis fue de $0.3\ \mu\text{m}$ y las capa analizadas tenían $1.3\text{-}2\ \mu\text{m}$ de espesor no se debe descartar la influencia de capas adyacentes superpuestas por debajo de la superficie de observación ya que las intercaras no son perfectamente planas. En otros análisis también se detectó SiC, según las zonas donde se realizó el análisis (más cerca de la capa de mullita o del sustrato de SiC),

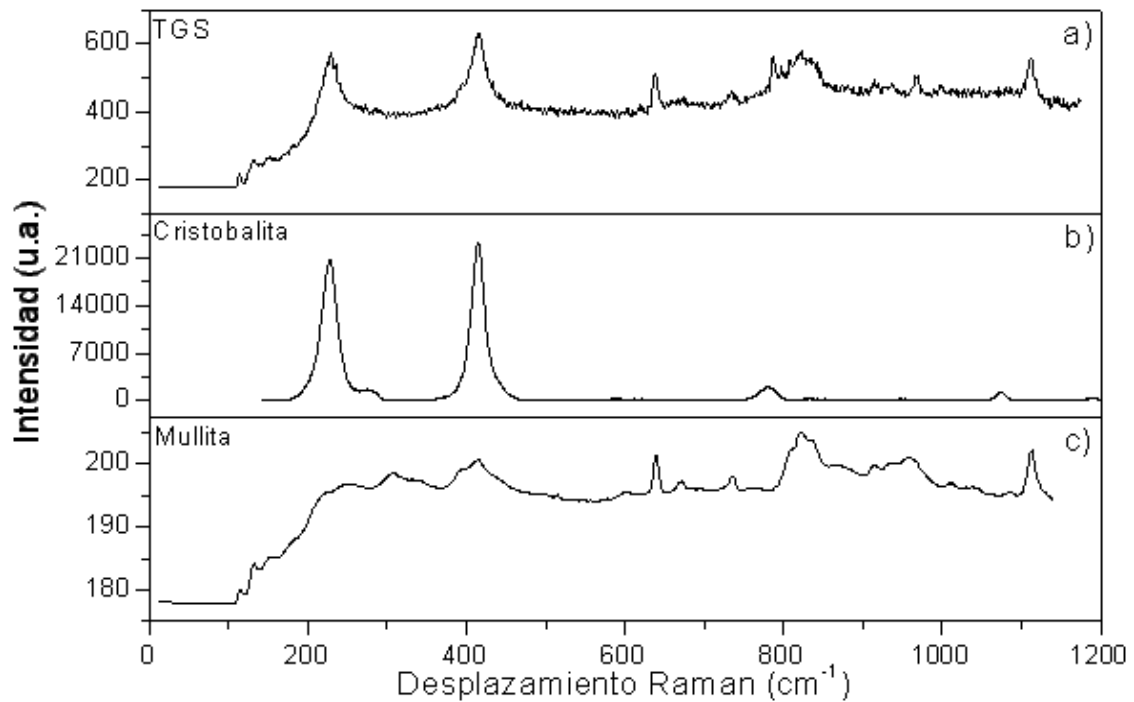


Fig. 4. 40 - Espectros Raman de análisis puntuales realizados sobre: a) TGS del recubrimiento EBC1, b) cristobalita (base de datos) y c) pastilla de mullita.

La Fig. 4. 41 muestra el espectro de la TGS del recubrimiento EBCB5_n según proyectado (Fig. 4. 41a) junto con la referencia de cristobalita (Fig. 4. 41b) y del silicio [60] (Fig. 4. 41c). El espectro (Fig. 4. 41a) se representó con el mismo fondo de escala para intensidad que el utilizado en la TGS de la estructura anterior (Fig. 4. 40a). De esta forma se puede observar que la intensidad de los picos de cristobalita de la TGS que se forma sobre la capa de Si-m son más intensos que los de la TGS sobre el sustrato de SiC.

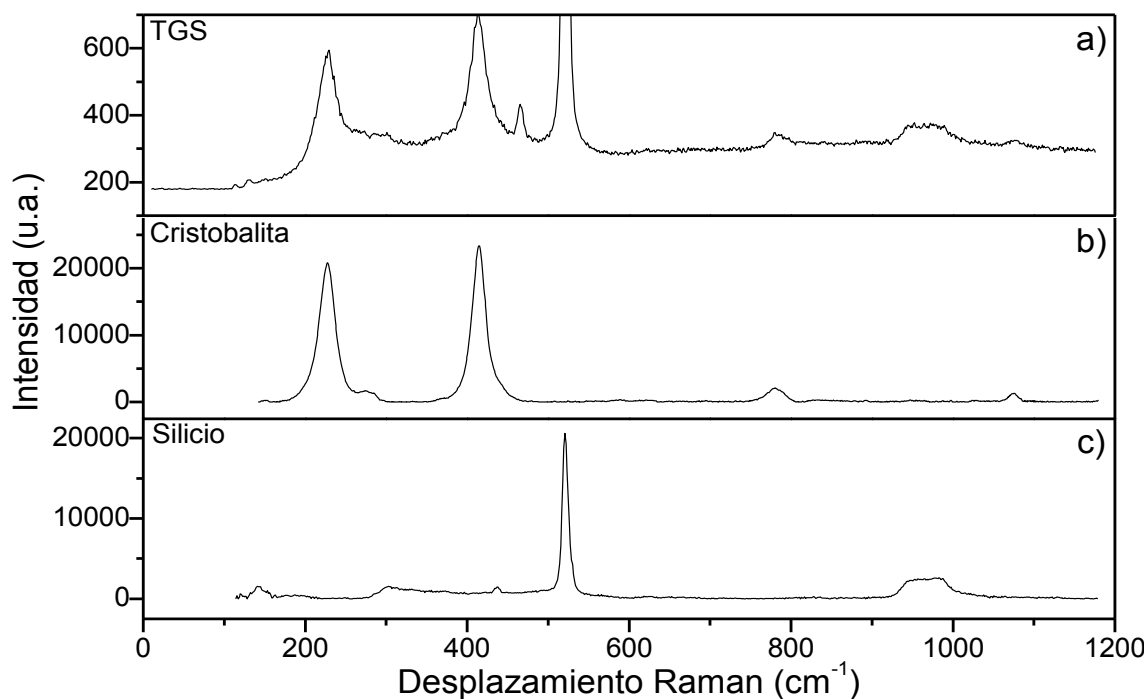


Fig. 4. 41 - Espectros Raman de análisis puntuales: a) TGS del recubrimiento EBC4B_n antes de atacar químicamente, b) cristobalita (base de datos) y c) Silicio (base de datos).

De esta forma se puede confirmar que la especie cristalina de SiO_2 que se forma en ambas estructuras es la cristobalita. La cristobalita es uno de los polimorfos de la sílice. Desde 1990 se sabe que la sílice tiene de forma natural tres formas cristalinas principales, que son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita y dos formas sintéticas, la coesita y la keatita [61]. Los distintos polimorfos se obtienen dependiendo de las condiciones de formación:

- A temperatura constante, un aumento de presión favorece la formación de estructuras de mayor densidad.
- A presión constante, un aumento de la temperatura favorece la formación de estructuras de menor densidad.

La transformación de una especie en otra, con el aumento de temperatura produce la rotura de las uniones Si-O-Si seguida de la reordenación de los tetraedros de SiO_4 . Estas transformaciones, a presiones normales, son lentas difíciles e irreversibles durante el enfriamiento, pues la elevada viscosidad dificulta la modificación de la red cristalina [61]. La transformación del cuarzo en tridimita no es directa, ocurre con un paso intermedio por la fase cristobalita, debido a las diferencias de densidad de dichas fases. La estructura cristalina de la cristobalita identificada en los difractogramas de rayos-X de los

recubrimientos como en el espectro Raman de la TGS, se corresponde con cristobalita de estructura cristalina tetragonal, esta estructura corresponde a la α -cristobalita. En la Tabla 4. 14 se presentan las densidades relativas de los distintos polimorfos de la sílice. Se puede ver que la disminución de densidad en la transformación alotrópica de la sílice es favorecida por la formación de la α -cristobalita. Por lo tanto, en las condiciones de envejecimiento empleadas, la fase de SiO_2 que tiene más probabilidad en cristalizar es la α -cristobalita. Esta evidencia se ha observado por primera vez en estructuras EBC proyectadas sobre SiC o silicio metálico que actúa como capa de anclaje. Se debe mencionar que similar naturaleza cristalina se ha observado en capas formadas entre sustratos de Si_3N_4 y recubrimientos de mullita [62] que fueron sometidos a envejecimiento térmico en atmósferas de vapor de agua o en sustratos de SiC sin recubrir calentados en atmósferas con alta presión de vapor de agua [50].

Tabla 4. 14 - Densidades relativas de los distintos polimorfos de sílice.

Cuarzo α : 2.651	Tridimita α : 2.262	Cristobalita α : 2.320	Sílice vítrea: 2.21
Cuarzo β : 2.533	Tridimita β : 2.228	Cristobalita β : 2.229	

Otro efecto detectado, únicamente, tras los ensayos de ciclado fue la presencia de oquedades cerca de la TGS. Estas se relacionan con la presencia de grietas verticales, tal como indican las flechas blancas de la Fig. 4. 42 que muestran los recubrimientos EBC4B_FG_n y EBC4B_n. Algunos autores atribuyeron la presencia de estos poros globulares en las TGS a burbujas promovidas por la producción de especies gaseosas como el hidróxido de silicio, resultado de la reacción del vapor de agua que alcanza el SiC o la capa de anclaje a través de las grietas verticales [25, 63]. Es posible que los ensayos continuos promuevan mejor desgasificación continua y lenta de estas especies que los ensayos ciclados que probablemente interrumpen el proceso dejando los gases atrapados. También se verificó la coalescencia de estos huecos tras los 100 ciclos de ensayo en el recubrimiento EBC4B_n produciendo una grieta horizontal (Fig. 4. 42c y d).

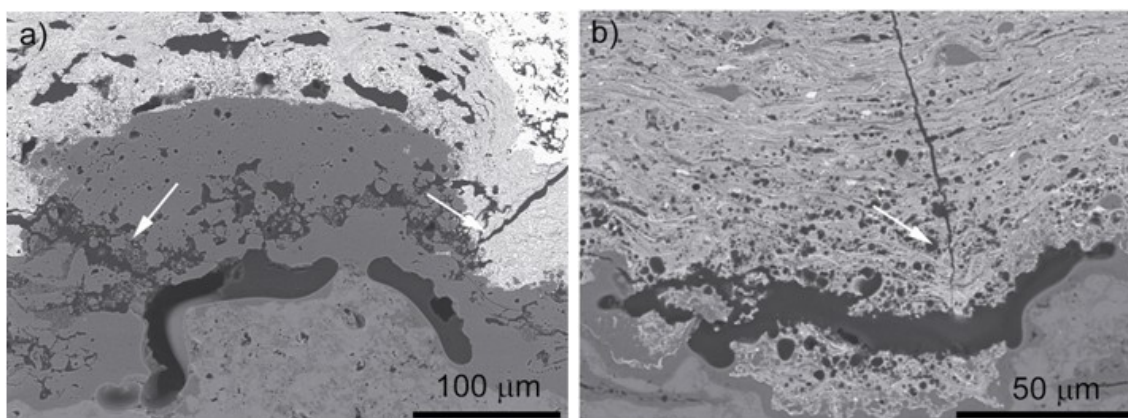


Fig. 4. 42 - Micrografías de los recubrimientos: a) EBC4B_FG_n y b) EBC4B_n tras ensayos de envejecimiento durante 100 ciclos, mostrando los huecos cerca de la TGS y las flechas blancas marcan la presencia de grietas verticales cerca de estos.

Para tener una apreciación de la formación de huecos en las muestras cicladas, se cuantificó el número de huecos definiendo la densidad de huecos como el número de huecos, medidos a lo largo de toda la TGS, por unidad de longitud de recubrimiento. Los valores de densidad de huecos en función de las condiciones de envejecimiento están representados en la Fig. 4. 43. En todos los casos la densidad de huecos aumenta con el número de ciclos. Se comprueba que el recubrimiento EBC3B_FG_n es el que menor densidad de huecos tiene, lo que es consistente con ser el recubrimiento que menor número de grietas presentaba, Fig. 4. 32.

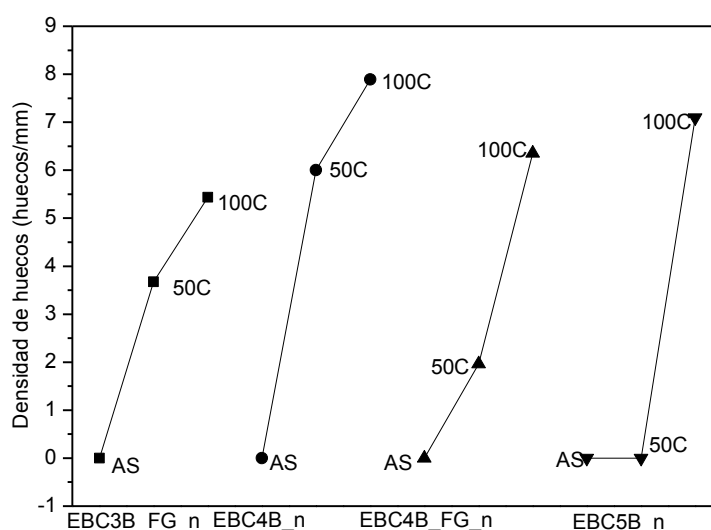


Fig. 4. 43 - Densidad de huecos en la intercara con la TGS en función de las condiciones de envejecimiento.

4.6. Análisis de propiedades mecánicas: modulo elástico (E) y dureza (H)

Anteriormente se mostró que ciertas capas aumentan su cristalinidad con los ensayos de envejecimiento (capas M75 y M50), y se producen cambios microestructurales o, en el caso concreto de la capa n-YSZ, de porosidad. Es fundamental conocer si estos cambios tienen repercusión en las propiedades mecánicas de estas capas.

En la Tabla 4. 15, se muestran los valores de dureza y modulo elástico de las capas antes y después del envejecimiento. Tal como se había visto en el Cap. 3, Tabla 3. 5, los valores de estas dos propiedades aumentan con el aumento del contenido en ZrO_2 en las composiciones mezcla. De forma general en los valores de dureza no se observan cambios pues la mayoría están dentro de sus respectivas desviaciones, salvo para la capa M100 envejecida durante 500 h en condiciones isotérmicas y en la capa superior de n-YSZ sometida a ensayos cíclicos. Este efecto puede estar asociado, en el primer caso, con un aumento de la cristalinidad de la mullita y/o con su densificación y en el caso de la n-YSZ, aunque resulte contradictorio al observarse un aumento general de la porosidad, podría ser explicado por la densificación de las áreas nanoestructuradas del recubrimiento. Este efecto podría explicar también el aumento del módulo elástico de esta misma capa. El comportamiento del modulo elástico de las demás capas es más difícil de analizar pues el aumento que se observa con el tiempo en los ensayos isotérmicos, resulta en una disminución con el número de ciclos, volviendo a los valores de según proyectados tras 100 ciclos. El aumento en los ensayos estáticos posiblemente está asociado con una densificación de las capas, mientras que en los ensayos de ciclado la posible generación de microgrietas debido al incremento de tensiones residuales podría afectar la medida.

Tabla 4. 15 - Valores de dureza y modulo elástico de las capas indentadas antes y después de los ensayos de envejecimiento.

H(GPa)	AS	100 h	500 h	50 C_(100 h)	100 C_(200 h)
Si	11±1			10±1	11±1
M100FG	4±1	3±0.1			
M100	6±1	6±1	9±1	7±2	6±1
M75	8±1	8±1	8±0.3	8±1	8±1
M50	11±1	13±1		12±1	12±1
n-YSZ	3±1			8±2	6±1
E(GPa)	AS	100 h	500 h	50 C_(100 h)	100 C_(200 h)
Si	127±12			130±20	132±17
M100FG	100±9	76±7			
M100	118±6	129±8	145±13	125±32	117±9
M75	128±7	142±8	137±7	129±15	115±12
M50	142±12	158±9		154±15	145±12
n-YSZ	53±21			88±14	84±26

Los valores de E y H suelen estar relacionados con la porosidad del material. Como ejemplo, en la Fig. 4. 44 están representados los valores de E y H para las capas M100 y M75 en función de la porosidad. Los datos para composición están tomados de forma conjunta, independientemente del tipo de arquitectura EBC en el que se encuentran y los ensayos de envejecimiento realizados. Esta premisa no es descabellada en la medida en la que no se encontró una variación apreciable de la porosidad de cada una de las capas con la arquitectura o el envejecimiento. Las barras de error verticales se refieren a la desviación estándar de los valores del modulo y dureza medidos y las barras horizontales se refieren a la desviación en los valores de porosidad. Se añadieron los valores de E y H densos de la mullita y del material compuesto M75 calculados como se comentó en el Cap. 3. Los valores de E y H se ajustaron siguiendo la expresión de decaimiento exponencial con la porosidad [64], (Ec. 4).

$$(4) \quad H, E = H_0, E_0 e^{-\beta P}$$

donde H_0 y E_0 corresponde a los valores de de los materiales densos; P es la fracción de porosidad y β es una constante del material. El ajuste mostrado en la Fig. 4. 44 presenta una correlación razonable con los puntos experimentales con un ($R^2 = 0.9$) sin considerar los valores correspondientes a los cuadrados huecos que se aprecian mas desviados del ajuste. Se percibe un mejor ajuste para las capas de M75, probablemente por su más estrecho intervalo de porosidad.

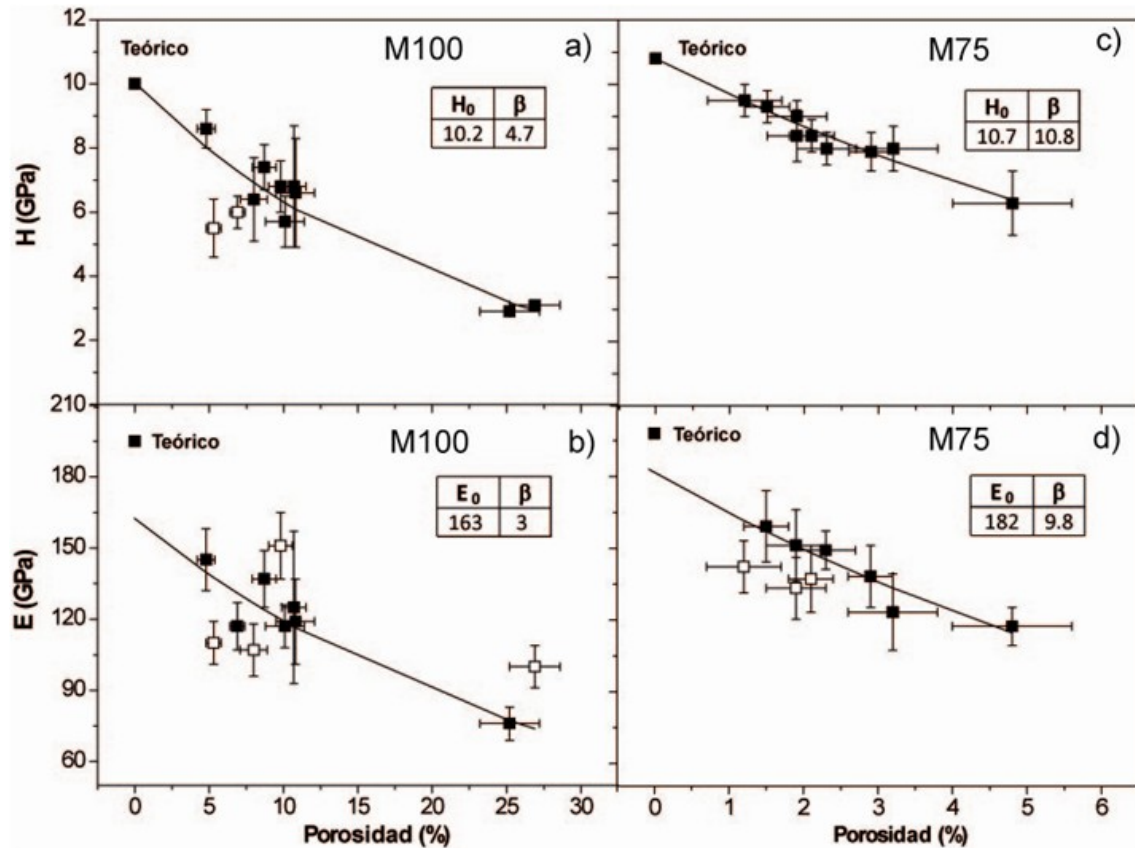


Fig. 4. 44 - Valores del modulo elástico y dureza de las capas de M100 y M75 en función de la porosidad de las capas. El ajuste de los valores experimentales a la ecuación 2 está representado por la línea, no considerando los valores representados por cuadrados huecos.

Según la Fig. 4. 44, se puede afirmar que E y H siguen una tendencia decreciente con la porosidad de la capa, ajustándose relativamente a una exponencial decreciente. No obstante la mayor porosidad no corresponde necesariamente a los envejecimientos más radicales, sino que influyen factores como las características del polvo, su composición y las condiciones de proyección empleadas.

Bibliografía

1. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics*. 1993, THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE NATIONAL AERONAUTICS: USA.
2. Lee, K.N. and R.A. Miller, *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86-87**(PART 1): p. 142-148.
3. Lee, K.N., et al., *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1299-1306.
4. Ramasamy, S., et al., *Environmental durability of slurry based mullite-gadolinium silicate EBCs on silicon carbide*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(6): p. 1123-1130.
5. Ramasamy, S., et al., *Mullite-gadolinium silicate environmental barrier coatings for melt infiltrated SiC/SiC composites*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(12): p. 3578-3581.
6. Keyvani, A., M. Saremi, and M.H. Sohi, *An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(2-3): p. 208-216.
7. Drexler, J.M., et al., *Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(16-17): p. 2683-2688.
8. Drexler, J.M., et al., *Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits*. Acta Materialia, 2010. **58**(20): p. 6835-6844.
9. Gledhill, A.D., et al., *Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering A, 2011. **528**(24): p. 7214-7221.

10. Smialek, J.L., et al., *SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions*. Advanced Composite Materials: The Official Journal of the Japan Society of Composite Materials, 1999. **8**(1): p. 33-45.
11. Opila, E.J. and R.E. Hann Jr, *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(1): p. 197-205.
12. Opila, E.J. and N.S. Jacobson, *SiO(g) formation from SiC in mixed oxidizing-reducing gases*. Oxidation of Metals, 1995. **44**(5-6): p. 527-544.
13. Ueno, S., T. Ohji, and H.T. Lin, *Corrosion and recession of mullite in water vapor environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(2): p. 431-435.
14. Lee, K.N., *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**: p. 1-7.
15. Hou, P., S.N. Basu, and V.K. Sarin, *Nucleation mechanisms in chemically vapor-deposited mullite coatings on SiC*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(7): p. 2952-2958.
16. Garcia, E., et al., *Phase composition and microstructural responses of graded mullite/YSZ coatings under water vapor environments*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(1-2): p. 83-91.
17. Llorca, J. and V.M. Orera, *Directionally solidified eutectic ceramic oxides*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(6): p. 711-809.
18. Pena, P. and S. De Aza, *The zircon thermal behaviour: effect of impurities - Part I*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(1): p. 135-142.
19. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Toward highly sintering-resistant nanostructured ZrO₂-7wt.%Y₂O₃ coatings for TBC applications by employing differential sintering*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **17**(5-6): p. 846-852.
20. Lima, R.S. and B.R. Marple, *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering A, 2008. **485**(1-2): p. 182-193.
21. Padture, N.P., et al., *Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray*. Acta Materialia, 2001. **49**(12): p. 2251-2257.

22. Paul, S., et al., *Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(8): p. 1069-1074.
23. Tarasi, F., et al., *High-Temperature Performance of Alumina–Zirconia Composite Coatings Containing Amorphous Phases*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(21): p. 4143-4151.
24. Di Girolamo, G., et al., *Microstructural and thermal properties of plasma sprayed mullite coatings*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1389-1395.
25. Lee, K.N., *Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000. **122**(4): p. 632-636.
26. Lee, K.N., R.A. Miller, and N.S. Jacobson, *New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(3): p. 705-710.
27. Prabhakaran, K., et al., *Characteristics of 8 mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **189**(1-3): p. 178-181.
28. Tsipas, S.A., *Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(1): p. 61-72.
29. Clarke, D.R. and C.G. Levi, *MATERIALS DESIGN FOR THE NEXT GENERATION THERMAL BARRIER COATINGS*. 2003. p. 383-417.
30. Tsipas, S., et al., *The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(3): p. 370-376.
31. Itoh, T., *Formation of polycrystalline zircon ($ZrSiO_4$) from amorphous silica and amorphous zirconia*. Journal of Crystal Growth, 1992. **125**(1-2): p. 223-228.
32. Veytizou, C., et al., *Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: Kinetic study and modelling*. Solid State Ionics, 2001. **139**(3-4): p. 315-323.

33. Tsai, C.Y., et al., *Effect of zirconia content on the oxidation behavior of silicon carbide/zirconia/mullite composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(9): p. 2413-2420.
34. Khor, K.A. and Y. Li, *Crystallization behaviors in the plasma-spheroidized alumina/zircon mixtures*. Materials Letters, 2001. **48**(2): p. 57-63.
35. Schelz, S., et al., *Recombination of silica and zirconia into zircon by means of laser treatment of plasma-sprayed coatings*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(6): p. 1948-1957.
36. Eppler, R.A., *MECHANISM OF FORMATION OF ZIRCON STAINS*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(8): p. 457-462.
37. Trappen, K.M. and R.A. Eppler, *Reaction of zirconia with silica at the stoichiometry of zircon*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(6): p. 882-885.
38. Ueno, S., T. Ohji, and H.T. Lin, *Recession behavior of a silicon nitride with multi-layered environmental barrier coating system*. Ceramics International, 2007. **33**(5): p. 859-862.
39. Witz, G., et al., *Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 2935-2940.
40. Gupta, T.K., F.F. Lange, and J.H. Bechtold, *Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase*. Journal of Materials Science, 1978. **13**(7): p. 1464-1470.
41. Di Girolamo, G., et al., *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*. Ceramics International, 2010. **36**(8): p. 2273-2280.
42. Batista, C., et al., *Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(9): p. 2929-2937.
43. Karger, M., R. Vaßen, and D. Stöver, *Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(1): p. 16-23.

44. Padture, N.P., M. Gell, and E.H. Jordan, *Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications*. Science, 2002. **296**(5566): p. 280-284.
45. Rabiei, A. and A.G. Evans, *Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Acta Materialia, 2000. **48**(15): p. 3963-3976.
46. Bertrand, G., et al., *Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow psz spheres: Correlation between thermophysical properties and microstructure*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(10): p. 1994-2001.
47. Coatings, N.o.T.S. <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>.
48. Lee, K.N., *Contamination effects on interfacial porosity during cyclic oxidation of mullite-coated silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3329-3332.
49. Antou, G., et al., *Characterizations of the pore-crack network architecture of thermal-sprayed coatings*. Materials Characterization, 2004. **53**(5): p. 361-372.
50. More, K.L., et al., *Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(1): p. 211-213.
51. Robinson, R.C. and J.L. Smialek, *SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: I. Experimental results and empirical model*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1817-1825.
52. Golosnoy, I.O., A. Cipitria, and T.W. Clyne, *Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: A review of recent work*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **18**(5-6): p. 809-821.
53. Raman and Database. *Cristobalite*. <http://rruff.info/cristobalite/R060648>.
54. Rüschler, C.H., *Phonon spectra of 2:1 mullite in infrared and Raman experiments*. Physics and Chemistry of Minerals, 1996. **23**(1): p. 50-55.
55. Carvalho, R.G., et al., *Single and polycrystalline mullite fibres grown by laser floating zone technique*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(16): p. 3311-3318.
56. McMillan, P. and B. Piriou, *The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **53**(3): p. 279-298.

57. Mackenzie, K.J.D., *Infrared frequency calculations for ideal mullite (3Al//2O//3.2SiO//2)*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(2): p. 68-71.
58. Kingma, K.J. and R.J. Hemley, *Raman spectroscopic study of microcrystalline silica*. American Mineralogist, 1994. **79**(3-4): p. 269-273.
59. Voll, D., et al., *A new assignment of IR vibrational modes in mullite*. Vibrational Spectroscopy, 2002. **30**(2): p. 237-243.
60. Raman and Database, *Silicon*. <http://rruff.info/silicon/display=default/>.
61. Segadaes, A.M., *Refractários*, ed. F.J.J.d. Magalhaes. 1997, Aveiro.
62. Tsarenko, I., H.H. Du, and W.Y. Lee, *Effects of Thin Mullite Coating on the Environmental Stability of Sintered Si₃N₄*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(3): p. 417-420.
63. Lee, K.N., D.S. Fox, and N.P. Bansal, *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(10 SPEC. ISS.): p. 1705-1715.
64. Rice, R.W., *Porosity of ceramics*. Materials Engineering. Vol. 12. 1998, cop. New York, NY(USA): M. Dekker.

CONCLUSIONES

Conclusiones

1. Se han desarrollado una serie de recubrimientos multicapa de composición variable de mullita /ZrO₂ que presentan una buena adherencia al sustrato de SiC y cumplen la función protectora frente a la oxidación en presencia de vapor de H₂O.
2. Se han probado diversos métodos de aglomeración del polvo de aporte para la proyección térmica que confieren características distintas a los recubrimientos. En particular, el método de aglomeración por liofilización se ha utilizado por primera vez para esta aplicación, y ha sido exitoso en la generación de recubrimientos bimodales de menor rigidez y por tanto más tolerantes. Este método es fácilmente escalable a una fase industrial y resulta ventajoso para la generación de recubrimientos “nanoestructurados” frente a los procesos de proyección de suspensiones o precursores. Por ello, se ha solicitado una patente sobre este método aplicado a la proyección térmica.
3. Los materiales de mullita y mullita/ZrO₂ sufren un proceso de amorfización durante la proyección térmica (plasma o llama), que es reversible mediante tratamientos térmicos en el rango de 1000-1300 °C. No obstante, seleccionando las condiciones de proyección apropiadas se consigue la cristalización in-situ del recubrimiento, lo que evita los problemas de agrietamiento asociados a la recristalización en servicio.
4. En las condiciones de envejecimiento empleadas ($T \cong 1300$ °C y concentración de vapor de H₂O del 90%) que se son las típicamente utilizadas en ensayos de laboratorio para materiales de turbinas, los recubrimientos desarrollan una capa de SiO₂ (de pocas

micras) continua, protectora y firmemente adherida al sustrato de SiC o a la capa de anclaje de Si, y por primera vez se ha descrito que esta capa contiene cristobalita.

5. De todos los sistemas estudiados, se concluye que los recubrimientos de 3 capas formados por una capa de anclaje y dos capas bimodales de mullita y n-YSZ y de 5 capas de mullita/ZrO₂ con composición gradual, son los más efectivos, bajo las consideraciones de tensiones residuales, estanquidad y espesor de la TGS. Sin embargo, el recubrimiento de 3 capas presenta una menor población de grietas debido a la tolerancia frente a las tensiones de las capas bimodales que lo forman. Estos recubrimientos serían por tanto los más interesantes como sistemas EBC y sobre ellos se pueden seguir futuras investigaciones y desarrollos para optimizar aun más estos complejos sistemas.

ANEXO I: Técnicas experimentales

Molienda de atrición continua

El molino de atrición continua con espacio anular *D-5000 RS4*, (Welte Mahltechnik, Alemania), (Fig. 1) es un equipo que contiene una pieza cónica que gira (rotor) en el interior de un recipiente fijo (stator). El espacio entre ambos es el que ocupa el polvo con el medio líquido y las bolas de molienda. Esta zona tiene capacidad de $\approx 350 \text{ cm}^3$, por lo tanto se puede procesar $\approx 250 \text{ cm}^3$ de suspensión de forma continua ya que el volumen de bolas es de 100 cm^3 . La composición de las bolas empleadas es ZrO_2 y su diámetro 2 mm. En la parte inferior del (stator) hay una entrada de alimentación para la suspensión que se realiza con una bomba peristáltica.

La forma cónica del stator y la centrifugación provocada por la velocidad de rotación del rotor hace que la suspensión a la vez que se va moliendo vaya ascendiendo por la pared del cono hasta que llega a la zona superior (separation gap). Por esta zona van subiendo primero las partículas más finas, mientras que las partículas más gruesas permanecen en la parte inferior hasta que su tamaño se reduce suficientemente para que asciendan. En la parte superior está la salida de suspensión (output) donde se ajusta el tubo de extracción de la suspensión que vierte en un vaso de precipitados donde la suspensión está en constante agitación para evitar la sedimentación. Así se crea la recirculación de la suspensión. Los factores que influyen a la molienda son: el caudal de alimentación (en este caso 65 ml/min), la rotación del rotor (un 40% del máximo) que corresponde a una frecuencia de giro de 20 Hz y la concentración en sólidos de la suspensión.

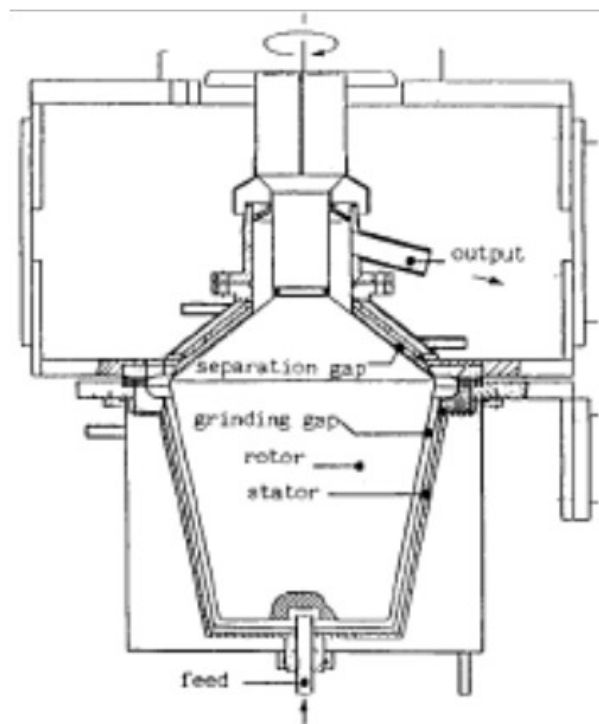


Fig. 1 – Esquema de funcionamiento del molino de atrición continúa con espacio anular [1].

Ensayos de viscosimetría

Para medir la viscosidad de estas suspensiones se utilizó un reómetro rotacional **Bohlin CVO** (Malvern Instruments, Reino Unido). El sistema de medida es del tipo Searle (rango de viscosidades de $2\text{--}10^9$ mPa.s), donde el recipiente que contiene la suspensión es fijo y la herramienta interior, en este caso cilindros concéntricos C25 DIN (Fig. 2), se mueve con una velocidad de cizalla o el esfuerzo de cizalla constante según se trabaje en modo de velocidad controlada (CR) o en modo de esfuerzo controlado (CS). Las medidas se realizaron a velocidad de cizalla constante de 1200s^{-1} durante 120s.

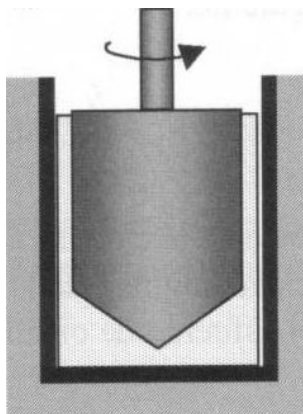


Fig. 2 – Esquema de cilindros concéntricos (C25 DIN).

Secado por atomización, (SD)

El equipo de secado por atomización es el *Mobile Minor B-1712a*, (Niro Atomizer/GEA, Dinamarca) con alimentación de la suspensión en la misma dirección de la entrada del aire caliente, mediante un disco rotatorio de atomización de 5 cm de diámetro con 24 orificios de 21 mm², y una cámara de secado tiene 80 cm de diámetro y 1.15 m de altura. Las temperaturas de entrada y salida máximas son 400 y 150 °C, respectivamente. La presión de aire que hace girar el disco puede ser regulada hasta un máximo de 10 bar \approx 35000 rpm.

Secado por liofilización, (FD)

El equipo de liofilización utilizado fue un *FreeZone 12 plus*, (Labconco, EEUU). Contiene un refrigerador/colector de capacidad de 12 litros que alcanza los -84°C, capaz de eliminar 8 Kg de hielo en 24 horas y una bomba que permite alcanzar un vacío de 0.002mbar.

Esferización por llama, (FS)

Se utilizó una pistola de proyección térmica mediante llama oxiacetilénica **CastoDyn DS 8000**, (Eutectic Castolin, España). Esta pistola tiene un depósito para el polvo en la parte superior con capacidad de 1 dm^3 . El polvo fluye por la acción de la gravedad y el efecto de succión ejercido por los gases formadores de la llama. Dentro de la pistola se produce la combustión de los gases (acetileno y oxígeno) que salen proyectados en forma de llama conjuntamente con el polvo.

La relación de los dos gases regula el tipo de llama producida (neutra, oxidante o rica en carburante). Para este proceso se utilizó una mezcla neutra, con presiones de $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ (oxígeno) y $7 \times 10^4 \text{ Pa}$ (acetileno) lo que produce una potencia de 28 Kw. En condiciones adiabáticas de combustión la temperatura máxima calculada para estas condiciones esta en torno a 3100°C .

Sistema diagnostico (temperatura y velocidad)

La velocidad y temperatura de los polvos proyectados por llama oxiacetilénica para producir las partículas esféricas se realizó con el sistema **Accuraspray g-3** (Tecnar Automation, Canadá). Este sistema permite obtener valores medios de temperatura y velocidad de los polvos proyectados durante su vuelo.

La temperatura y velocidad en vuelo de los polvos proyectados por plasma se midieron con el sistema de diagnóstico **DPV-2000** (Tecnar Automation, Canadá). Es un dispositivo con un sensor óptico que mide directamente en la llama la temperatura, velocidad y tamaño de las partículas de forma individual. Es capaz de medir temperaturas desde 1000 a 4000°C , velocidades de 5 a 1200 m/s , diámetros de 10 a $300 \mu\text{m}$ y analiza más de 4000 partículas por segundo.

Medida del tamaño de partículas

El tamaño de partículas de los polvos de partida y obtenidos por las distintas técnicas de aglomeración se obtuvieron empleando un analizador de pulso láser, modelo *Mastersizer*, (Malvern, Reino Unido). El equipo cuenta con una unidad de dispersión de la muestra por vía líquida *Hydro 2000SM*. Esta unidad está compuesta por un recipiente que contiene una varilla giratoria (2800 rpm) para dispersar el material cuando entra en contacto con el agua. A la hora de introducir el material en la unidad de dispersión se procedió de dos formas; vertiendo directamente el material en la unidad de dispersión o dispersándolo previamente en agua con la ayuda de una sonda ultrasónica durante un minuto.

El equipo es capaz de medir tamaños comprendidos entre 0.2 - 880 μm y se basa en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (Low Angle Laser Light Scattering, LALLS). La fuente de luz es un láser de He – Ne con una longitud de onda $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. El haz láser interacciona con las partículas en suspensión, dispersándose a determinados ángulos en función del tamaño de las partículas.

Siempre y cuando se conozca el índice de refracción y el coeficiente de absorción de la muestra y del medio se aplica la medida basada en la Teoría de Mie, pues presenta mayor precisión en la estimación de tamaños. Esta teoría considera que las partículas son esféricas y están dispersas en un medio homogéneo y no-absorbente en todas las direcciones espaciales. En este caso las partículas pueden ser transparentes o completamente absorbentes. La Teoría de Mie postula que la difracción de luz es un fenómeno de resonancia. Si un rayo de luz con una longitud de onda determinada incide sobre una partícula, esta partícula crea oscilaciones electromagnéticas en la misma frecuencia que la luz incidida – dependientes de la relación entre la longitud de onda de la luz con el diámetro de la partícula y el índice de refracción entre las partículas y el medio [2]. Sin embargo, si el material está formado por varios compuestos y no se conoce el índice de refracción ni el coeficiente de absorción de la muestra se puede realizar la medida empleando la teoría de Fraunhofer según la cual las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra. Este modelo puede predecir el patrón de dispersión que se crea cuando un disco sólido, opaco de un tamaño conocido se hace pasar a través de un rayo láser [2].

En el caso de la medida de tamaños de partícula de las composiciones mezcla se utilizó el modo Fraunhofer.

Fluorescencia de rayos-X (FRX)

Para comprobar la composición de las mezclas formuladas se utilizó la fluorescencia de rayos-x, **FRX, MagiX Pro**, (Phillips, Holanda). La fluorescencia de rayos-X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas porque permite hacerlos sin preparación de la muestra.

Difracción de rayos-X (DRX)

Las fases cristalinas de los polvos y de los recubrimientos se determinaron, utilizando la técnica de difracción de rayos-X (DRX), empleando un difractómetro **Xpert PRO**, (PANalytical, Holanda). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Dependiendo de las exigencias del estudio se diseñaron tres rutinas:

- barrido theta-2theta de 10 a 70 ° 2 θ , con incremento angular de 0.02°, una rendija de 128 canales, tiempo de paso 50s y rotación de la muestra de 15 r.p.m.
- barrido incidencia rasante de 10 a 70 ° 2 θ , con un ángulo de incidencia fijo de 5°, incremento angular de 0.02° y tiempo de incidencia de 2s.

- barrido theta-2theta de 72 a 76 ° 2θ, con incremento angular de 0.009° y tiempo de paso 2.5s.

La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) mediante el programa de análisis de DRX, **DIFFRACplus EVA**, (Bruker AXS, Alemania)

El ángulo de incidencia está relacionado con la penetración de los rayos-x. La profundidad (x) de penetración para un ángulo de incidencia fijo se calculó utilizando el programa **ABSORBDX** Diffracplus (Bruker AXS, Alemania), Eq. 1.

$$(1) \quad x = -\ln(1 - p) \times \left(\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) \right)^{-1}$$

En este cálculo se considera que la relación de intensidad entre el haz incidente y el difractado es un 90% ($p=0.9$), μ es el coeficiente de absorción de masa del material en función de la longitud de onda del haz incidente, ρ la masa específica del material. Se considera que el material es homogéneo y que la geometría de incidencia es tipo Bragg-Brentano (Fig. 3), donde γ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra y 2θ la desviación del haz.

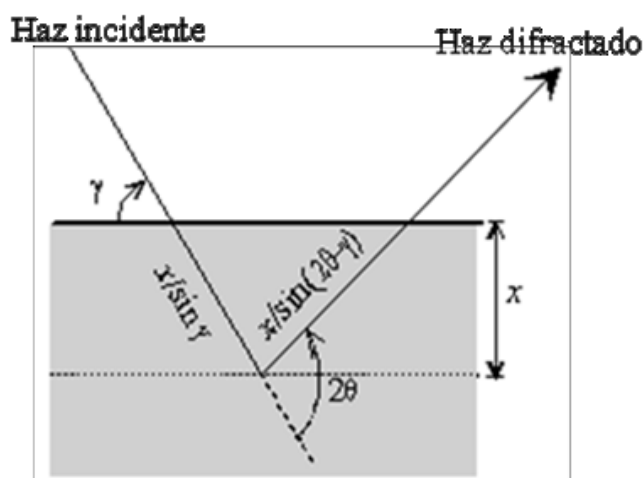


Fig. 3 – Esquema de incidencia y difracción del haz, para la estimación de la profundidad de incidencia, basado en la ley de Bragg-Brentano.

Teniendo en cuenta el espesor de las capas de los sistemas multicapa analizados por incidencia rasante se consideró adecuado hacer un desbaste cada 20 μm . De esta forma fue posible estimar la penetración del haz en cada una de las composiciones de los sistemas multicapa. Se verificó que en las composiciones con ZrO_2 el haz penetraba a menor profundidad. Fijando el ángulo de incidencia a 5° las penetraciones estimadas fueron 7 μm para la capa n-YSZ, 8 μm para la M50, 10 μm para la M75 y 15 μm para la M100. Los desbastes sucesivos para alcanzar las distintas capas se realizaron en una pulidora automática con una lija de carburo de silicio, controlando el espesor eliminado con un micrómetro y por microscopía óptica.

Perfilómetro

La rugosidad del sustrato utilizado fue medida usando un perfilómetro lineal, **Perthometer M1**, (Mahr GmbH, Alemania). El equipo cuenta con tres tamaños de recorrido de análisis (1.75 mm, 5.6 mm, 17.5mm) y se utilizó el recorrido lineal de 5.6 mm. Al final del recorrido el equipo integra los valores medidos y proporciona la rugosidad media de la línea (R_a), la profundidad media de la rugosidad (R_z) y la profundidad máxima (R_{max}).

Procedimiento de preparación de muestras para análisis

Los sustratos recubiertos fueron cortados en cuatro partes de (2.5 x 2.5) cm. Para minimizar la generación de grietas durante el corte [3] los sustratos recubiertos se impregnaron en vacío con resina epoxy y se cortaron en una máquina de corte metalográfico con un disco de diamante **Secotom 10**, (Struers, Dinamarca), utilizando como lubricante **Cutting Fluid**, (Buehler, Estados Unidos).

Las muestras así preparadas fueron así mismo cortadas en tres piezas de (2.5 x 0.6) cm para la realización de ciertos análisis. Se volvieron a embutir en resina epoxy y pulieron en una desbastadora/pulidora giratoria **Phoenix 4000**, (Buehler, Estados Unidos). Se utilizaron discos de diamante, lijas de carburo de silicio y paños de diamante

de distintas granulometrías, con agua y lubricante. En la etapa de pulido se evitó aplicar fuerza en el cabezal del soporte de muestras, para no crear relieve en el perfil del sistema multicapa debido a la distinta dureza del sustrato de SiC y las capas que forman las EBCs.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis morfológico de los polvos de partida, y de las capas de los recubrimientos para la determinación de porosidad, se empleó un microscopio electrónico de barrido *Tabletop Microscope TM-1000*, (Hitachi, Japón). Este microscopio permite la observación de muestras sin necesidad de recubrir con capas conductoras. Tiene la opción de auto enfocado y auto contraste de las imágenes y permite llegar a magnificaciones de $\times 10\,000$.

Para el análisis microestructural en detalle se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *S-4700*, (Hitachi, Japón) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. Previamente a la observación de la muestra es necesario metalizar su superficie para hacerla conductora mediante evaporación y depósito en vacío de una capa de oro o grafito de aproximadamente 10 nm. Este recubrimiento permite además eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación. Este equipo está provisto un sistema de espectroscopia de energía dispersadas de rayos-X, *EDX Thermo Noran EF18*, (System SIX, EEUU) que permite realizar análisis composicionales cuantitativos de las microestructuras utilizando la corrección ZAF (número atómico, absorción, fluorescencia) implementada en el software.

Determinación de porosidad

Los imágenes fueron binarias se analizaron con un software de análisis de imagen *ImageJ 1.44* (Instituto nacional de salud (NIH), Estados Unidos). Más de 6000 poros fueron contabilizados por recubrimiento. El porcentaje de área de poros fue sencillamente transformado en volumen atendiendo a la forma esférica de poros.

Micro espectroscopia Raman

El equipo utilizado fue el Raman-AFM confocal *Alpha300* (WITec GmbH, Germany) y el láser empleado fue de Ar $\lambda=532$ nm (verde) operando a 36 mW de potencia. El equipo está provisto de un microscopio óptico con revolver de tres objetivos 20 x, 50 x 100 x. El rango de medida utilizado fue de 0 a 1200 cm^{-1} .

Se realizaron análisis puntuales, utilizando la lente de 100 x lo que da una apertura de spot de $\approx 0.3\text{ }\mu\text{m}$. Las condiciones de ensayo fueron de 10 acumulaciones y 1 segundo de tiempo de integración. Los análisis de línea y área tienen por defecto del programa 1 acumulación por punto y 0.3 segundos de tiempo de integración. Se utilizó la lente de 20 x que da una apertura de spot de $\approx 1\text{ }\mu\text{m}$.

Análisis termogravimétrico (ATG).

Se utilizó el equipo *Simultaneous Thermal Analyzer 409*, (Netzsch, Alemania). La cantidad de muestra analizada fue típicamente de 50 mg y se introduce en un crisol de platino, empleándose alúmina calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperaturas entre 25 y $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, un flujo de aire de 0.04 l/min y una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

Micro-indentación instrumentada

Se utilizó el equipo de micro-indentación instrumentada *ZHU 2.5*, (Zwick GmbH & Co. KG, Alemania), empleando punta de diamante Vickers. El software asociado registra simultáneamente la carga y desplazamiento de la punta. La carga aplicada fue de 2.9 N con una velocidad de 0.8 mm/min y carga máxima aplicada durante 15s. A partir de la curva resultante el software calcula automáticamente el módulo elástico en el intervalo de 95 a 60% en la pendiente de la curva durante el ciclo de descarga. La dureza se calcula midiendo las diagonales de la huella y aplicando la expresión:

$$(2) \quad H = \frac{0.1891 F}{d^2}$$

Se midieron tres muestras de cada recubrimiento y al menos cinco indentaciones que tuvieran buena definición.

Bibliografía

1. Hennicke, H.W. and J. Stein, *Process of fine milling for ceramic materials*. Materials Science and Engineering A, 1989. **109**(C): p. 3-7.
2. Allen, T., *Particle Size Measurement: Powder sampling and particle size measurement*. 1996: Chapman & Hall.
3. Cojocaru, C.V., et al., *Mechanical behavior of air plasma-sprayed YSZ functionally graded mullite coatings investigated via instrumented indentation*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(1-2): p. 100-107.